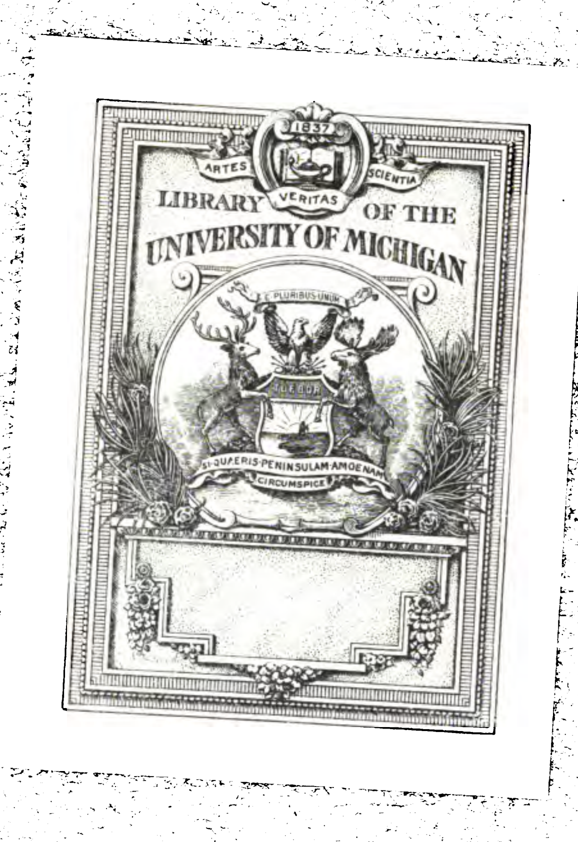

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SEPTIÈME SÉRIE.

1900.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

BERTHELOT, MASCART, MOISSAN.

SEPTIÈME SÉRIE. — TOME XIX.

PARIS,
MASSON ET Cie, ÉDITEURS,
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain, 120
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1900

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS MÉTALLIQUES DE L'ACÉTYLÈNE;

PAR MM. BERTHELOT ET DELÉPINE.

Depuis les études de l'un de nous sur les acétylures métalliques et leurs dérivés, faites il y a un tiers de siècle, à une époque où l'acétylène était rare et coûteux, ces composés ont été l'objet de nombreuses recherches, tant de la part de MM. Matignon, Guntz, Maquenne, de Forcrand, Moissan, pour les acétylures alcalins, que de MM. Keiser, Miasnikoff, Blochmann, Lossen, Plimpton et Travers, Sœderbaum, Arth, Biginelli, Chavastelon, Erdmann et Köthner, et autres savants, pour les acétylures d'argent, de cuivre, de mercure et leurs dérivés. Ces recherches en ont multiplié le nombre et fixé certaines formules. Le moment nous a paru venu d'établir la théorie thermochimique de ces composés et d'en comparer les formules définitives avec la théorie initiale proposée par M. Berthelot, théorie qui assimilait d'une part l'acétylène et les acétylures C^2H^2, C^2M^2, avec l'ammoniaque, AzH^3, et les azotures correspondants, AzM^3, et d'autre part les dérivés des acétylures à ceux de l'ammonium : $(C^2M^3)R$ correspondant à $(AzH^4)R$, R étant un radical négatif simple ou composé.

Nous avons choisi pour cette recherche l'examen des composés acétyliques dérivés d'un métal monovalent,

l'argent, parce qu'un tel métal fournit des dérivés plus simples que les métaux polyvalents. Les composés argentiques d'ailleurs ne forment guère de sels basiques, comme le font au contraire les composés des métaux polyvalents, et ils ne sont pas suroxydables au contact de l'air, à la façon des sels cuivreux : ces circonstances, propres aux sels d'argent, donnent plus de netteté aux déductions tirées de leur étude.

Acétylure d'argent, C^2Ag^2.

L'acétylure d'argent peut être obtenu, comme on sait, par l'action de l'acétylène sur l'azotate d'argent ammoniacal.

L'acétylène est produit d'abord au moyen du carbure de calcium et de l'eau; il est accumulé dans un gazomètre, après avoir été lavé au sulfate de cuivre; une certaine dose de ce sel, placée dans l'eau du gazomètre, achève la purification.

Pour employer le gaz dans la réaction, on le fait de nouveau passer à travers une solution de sulfate de cuivre, puis à travers une solution d'acide chromique; enfin, on le dessèche par une colonne suffisante de chlorure de calcium et de chaux sodée.

Pour faire les déterminations calorimétriques, on a utilisé un appareil très simple : tube à trois voies, dont une branche descend dans un calorimètre de platine renfermant 600^{cc} de liquide.

Parlons d'abord de la composition et des propriétés de l'acétylure, avant d'en mesurer la chaleur de formation.

Nous avons cru utile d'en reprendre l'étude, au point de vue de la présence de l'eau ou de l'oxygène, dans le composé qui prend naissance; ce composé étant séché soit à l'air libre, soit dans l'étuve à 90°.

En effet, il retient tout d'abord quelque dose d'eau libre ou combinée.

Donnons les résultats obtenus avec le corps *desséché à l'étuve à* 90° :

Si le produit initial est bien blanc, il ne se produit, par dessiccation, qu'une légère teinte gris violacé.

Un produit de l'aspect le plus satisfaisant a donné les résultats suivants :

I. Poids très humide.........	0gr,80	environ
Après 2 heures à 90°.......	0,2408	
4 heures à 90°.......	0,2389	
Le dernier produit a fourni.	0,2859	Ag Cl

Soit Ag pour 100 : 90,05.

II. (Le même). Poids humide..	0gr,95	environ
Après 2 heures à 90°.......	0,4320	
4 heures à 90°.......	0,4291	
Il a fourni ensuite.........	0,5121	AgCl

Soit Ag pour 100 : 89,83.

Ces résultats sont ceux qu'exige la formule C^2Ag^2 :

$$\text{Ag pour } 100 = 90.$$

Acétylure séché à l'air libre. — Séché seulement à l'air libre, le produit, après plus de soixante heures, contenait 88,43 et 88,48 pour 100 d'argent; ce qui correspond à environ

$(C^2Ag^2)^4, H^2O$; formule qui exige Ag pour 100 = 88,34.

Mais cette coïncidence est accidentelle, comme le montre l'essai suivant, où la dessiccation a été plus prolongée. Au bout de cinq jours, le produit, desséché spontanément à l'air, ne perdit plus de poids; il renfermait alors 89,6 centièmes d'argent, c'est-à-dire seulement un demi-centième d'eau, susceptible d'ailleurs d'être éliminée par un séjour d'une demi-heure à l'étuve à 90°, ainsi qu'il a été vérifié.

Ainsi, le produit est bien C^2Ag^2 et l'eau n'y est pas combinée énergiquement, puisqu'elle se dissipe dès la température ordinaire, à l'air libre.

A la rigueur, on pourrait supposer que cette eau ne préexiste pas, à l'état libre, dans le précipité, celui-ci pouvant être envisagé comme un oxyde d'argent acétyle

$$(C^2HAg^2)^2O.$$

Mais la facilité avec laquelle l'eau s'élimine à froid est plutôt favorable à l'opinion qui la regarde comme simplement juxtaposée à l'acétylure d'argent. L'oxyde ci-dessus, s'il existe, est dissociable à froid, c'est-à-dire qu'il ne se produit pas sous une forme stable, dans les conditions précédentes.

Passons aux expériences calorimétriques.

Action de C^2H^2 *dissous sur* AzO^3Ag, $2AzH^3$ *dissous.* — Comme l'indiquent les résultats précédents, c'est le composé C^2Ag^2 qui prend naissance.

L'expérience a été tentée d'abord en dirigeant le gaz acétylène dans une solution ammoniacale d'azotate d'argent. Elle donne par minute un dégagement de chaleur de 0°,020, c'est-à-dire 5 à 6 fois plus faible qu'avec l'azotate d'argent seul et, partant, incompatible avec de bonnes déterminations calorimétriques.

Pour éviter cette difficulté, on a fait réagir d'un seul coup 500^{cc} de solution aqueuse d'acétylène sur une dissolution demi-normale d'azotate d'argent ammoniacal (Ag dissous dans 2^{lit}). On employait cette dernière dissolution à la dose de 100^{cc}, quantité plus que suffisante pour réagir sur tout l'acétylène. En dosant, d'une part, le changement d'alcalinité, d'autre part, la dose d'argent disparu sous forme d'acétylure, il est facile de se rendre compte que la réaction est la suivante :

$$C^2H^2 \text{ diss.} + 2(AzO^3Ag, 2AzH^3) \text{ diss.}$$
$$= C^2Ag^2 \text{ ppté} + 2(AzO^3AzH^4) \text{ diss.} + 2AzH^3 \text{ diss.}$$

A cet égard, voici des déterminations qui ne laissent aucun doute, car elles montrent que la précipitation d'un

atome d'argent diminue l'alcalinité d'une valeur correspondant à une molécule d'ammoniaque :

Expériences.	I.	II.	III.
Atomes d'Ag précipités....	0,0235	0,0205	0,0282
Molécules de AzH^3 saturées.	0,0233	0,0207	0,0278

Voici maintenant une expérience calorimétrique détaillée (III), montrant la marche de la température, les doses d'acétylène et d'argent mises en œuvre :

500cc solution d'acétylène placée à l'avance dans le calorimètre .... 16°655

La température demeure fixe pendant plusieurs minutes.

On y verse alors

100cc de la solution $AzO^3Ag, 2AzH^3$ (1 mol. = 2lit)

Cette dernière solution répondait à

$$AgCl = 7^{gr},086.$$

La température de cette dernière liqueur était

17°365.

On déduit de ces données la température moyenne des composants, soit

16°772.

Après mélange, la température devient

17°130 (fixe à 0°001 par minute).

d'où

Élévation Δt .... +0°,358
Chaleur dégagée...... $0^{div},358 \times 604,8 = 216^{cal},52$

D'autre part, on a trouvé

Alcalinité avant mélange .... $200^{div},4$

d'une solution HCl demi-normale;

Après mélange .... 144^{div}
Diminution .... $56^{div},4$

Perte équivalente à

$0^{gr},0282\ AzH^3$.

D'ailleurs, l'argent précipitable sous forme de AgCl avant mélange

$7^{gr},0860$.

Après mélange, le chlorure d'argent précipitable dans la liqueur était

$3^{gr},1080$.

Diminution .... $3^{gr},978$

ce qui répond à

Ag....... $2^{gr},9943$ ou 0,0278 d'atome.

Il résulte de là pour 1^{gr} Ag :

la chaleur dégagée .... $72^{cal},31$.

Trois autres expériences ont donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.
Ag précipité.......	$2^{gr},5335$	$2^{gr},0567$	$2^{gr},2079$
Chaleur dégagée....	$189^{cal},30$	$143^{cal},34$	$157^{cal},25$
Pour 1^{gr}............	$74^{cal},72$	$69^{cal},70$	$71^{cal},24$

Soit, pour moyenne générale,

$$\left.\begin{array}{r} 72,31 \\ 74,72 \\ 69,70 \\ 71,24 \\ \hline 287,97 \end{array}\right\} 72^{cal}$$

Cela fait pour 2 atomes, en grandes Calories,

Ag = 216^{gr} .... $+15^{Cal},55$.

Nous avons constaté que l'azotate d'ammoniaque en solution étendue est sans action thermique appréciable sur l'azotate d'argent en solution étendue.

Nous avons reconnu en outre que l'ammoniaque, par la dilution spéciale résultant de sa mise en liberté, équi-

libre à peu près l'absorption de chaleur que produirait la dilution générale de la liqueur.

Dans ces conditions, on aura, sans erreur sensible,

C^2H^2 diss. + 2($AzO^3Ag, 2AzH^3 = 2^{lit}$)
= C^2Ag^2 ppté + 2(AzO^3AzH^4) diss. + 2AzH^3 diss. $+15^{Cal},55$

Connaissant d'ailleurs les chaleurs de formation suivantes, à partir des éléments :

	Cal	Cal
C^2H^2 diss.	−58,1	+5,3
$AzO^3Ag, 2AzH^3$ dans 2^{lit}	+78,45	
AzO^3AzH^4 diss	+82,4	
AzH^3 diss	21,0	

Nous aurons en définitive

$C^2 + Ag^2 = C^2Ag^2$ ppté absorbe
$+(-58,1+5,3+156,9+15,55-164,8-42)$ .. $-87^{Cal},15$

La réaction de l'acétylène sur l'oxyde d'argent

C^2H^2 gaz + Ag^2O sol. = C^2Ag^2 sol. + H^2O gaz., dégagerait ... +22,25
C^2H^2 gaz + Ag^2O sol. = C^2Ag^2 sol. + H^2O liquide ... +32,95
C^2H^2 dissous + Ag^2O sol. = C^2Ag^2 sol. + H^2O liquide. +27,65

Or nous avons réalisé cette action, en opérant sur l'oxyde d'argent ammoniacal, dans l'espoir d'obtenir le corps

$$C^2Ag^2, AgOH,$$

c'est-à-dire

$$(C^2Ag^3)OH, \text{ ou son anhydride } (C^2Ag^3)^2O.$$

Mais en fait on obtient seulement le carbure C^2Ag^2.

Par l'action de l'acétylène sur l'oxyde d'argent pur mais humide, on le transforme en une poudre jaune, qui noircit rapidement à la lumière. C'est sans doute de l'acétylure, mais mêlé ou combiné à de l'oxyde d'argent, lequel lui communique une altérabilité plus grande que celle de l'acétylure formé au moyen de l'azotate ou de l'oxyde d'argent ammoniacal.

Quoi qu'il en soit, les valeurs numériques indiquées ci-dessus l'emportent sur la chaleur dégagée avec l'azotate d'argent ammoniacal; cette dernière comprenant en moins l'excès de la chaleur de neutralisation de l'oxyde d'argent ammoniacal sur celle de l'ammoniaque.

Nous reviendrons sur ces valeurs.

Mais examinons auparavant les propriétés explosives de l'acétylure d'argent.

L'acétylure d'argent sec a été placé dans un tube où l'on a fait le vide; on a scellé ce tube à la lampe, puis on l'a chauffé avec précaution. L'acétylure détone avec un bruit sec et une flamme rougeâtre, qui se propage dans la portion du tube non soumise à l'action de la chaleur; du carbone se dépose aussitôt dans toutes les parties du tube.

On a obtenu quelques traces de gaz dans cette opération, ainsi qu'on s'en est assuré en les recueillant avec la trompe à mercure : soit pour $0^{gr},100$ d'acétylure :

$$CO = 0^{cc},32; \qquad Az = 0^{cc},16.$$

Ce résultat montre que le précipité retient toujours une trace d'azotate d'argentacétyle; mais cette trace est insuffisante pour expliquer la détonation. En tout cas, il n'y a pas d'hydrogène, conclusion à laquelle Keiser était déjà arrivé, en faisant la même expérience.

Arrêtons-nous un instant sur le caractère explosif d'un composé semblable, qui se détruit *avec flamme,* bien qu'il renferme à peu près exclusivement des éléments solides à la température ordinaire : il mérite quelque attention. En réalité, le phénomène paraît la résultante de plusieurs actions, qui se succèdent durant un intervalle de temps presque inappréciable, savoir :

1° La séparation du carbone et de l'argent, provoquée par le travail préalable de l'échauffement à une température relativement peu élevée;

2° Un dégagement de chaleur de $+ 87^{Cal},15$, rapporté

au carbone diamant, ou plus exactement $+ 80^{Cal},47$, rapporté au carbone amorphe;

3° Ce dégagement de chaleur est assez considérable pour réduire le carbone en gaz normal, comme en témoigne sa condensation sur toutes les parois du tube. Une semblable réduction du carbone en gaz exigerait pour $C^2 = 24^{gr}$ (diamant) $+ 84^{Cal},2 + \varepsilon$; pour le C^2 amorphe : $77,5 + \varepsilon$, d'après les inductions développées par M. Berthelot à différentes reprises depuis 1865 (*voir* en dernier lieu *Thermochimie, données et lois numériques,* t. I, p. 207). Les produits atteindraient ainsi une température voisine de 4000°, d'après le calcul des chaleurs spécifiques;

4° Le refroidissement immédiat de ces produits serait accompagné par la combinaison réciproque d'un certain nombre d'atomes de carbone gazeux, de façon à reconstituer le carbone à l'état polymérisé, seul état connu jusqu'ici pour cet élément à la température ordinaire ([1]). C'est cette combinaison qui dégage la chaleur, manifestée par le phénomène explosif definitif.

Ces considérations sont analogues à celles développées par l'un de nous dans ses études sur l'explosion de l'acétylène lui-même. Elles sont plus nettes pour l'acétylure d'argent, parce qu'il se produit ici un élément solide à la température ordinaire, l'argent, au lieu d'un élément gazeux, tel que l'hydrogène.

L'acétylure d'argent humide détone également, lorsqu'on le chauffe. Mais l'explosion est plus violente dans ce cas, parce qu'elle a lieu au sein, ou plutôt au contact d'une atmosphère de gaz aqueux, qui transmet aussitôt les pressions aux parois du tube et en détermine la rupture générale; au lieu d'être amortie en partie, en raison de l'existence d'un espace vide. On connaît l'influence de ce

---

([1]) *Voir* entre autres *Annales de Physique et de Chimie,* 4e série, t. IX, p. 475, 1866; t. XVIII, p. 176, etc.

dernier pour empêcher l'explosion de la poudre noire; et plus généralement, on sait l'influence du bourrage pour augmenter l'intensité du choc explosif dans les mines et dans les armes.

C'est ici le lieu de remarquer que, étant donnée la chaleur de formation de l'acétylure d'argent, ce corps doit régénérer l'acétylène, non seulement par l'action du gaz chlorhydrique, ou d'une dissolution concentrée produisant aisément ce gaz, mais même par l'action de l'acide chlorhydrique étendu

$C^2Ag^2 + 2HCl$ gaz $= 2AgCl + C^2H^2$ gaz.........	+43,25
$C^2Ag^2 + 2HCl$ dilué $= 2AgCl + C^2H^2$ gaz.......	+ 8,4
Si l'acétylène demeure dissous	+13,7

Avec l'acide concentré, il se produit même des explosions partielles.

Au contraire, l'acide azotique étendu ne saurait transformer simplement en acétylène l'acétylure d'argent; attendu que

$$C^2Ag^2 + 2AzO^3H \text{ étendu} = 2AzO^3Ag \text{ dissous} + C^2H^2 \text{ gaz, absorberait } -22^{Cal},6$$

Même en supposant l'acétylène dissous, on aurait

$$-17^{Cal},5.$$

Mais un tel acide est susceptible d'oxyder l'acétylure, surtout à chaud.

L'acide azotique gazeux attaquerait l'acétylure d'argent, mais en l'oxydant et le détruisant avec dégagement de chaleur et même explosion.

Avec l'acide azotique liquide pur, il y a aussi dégagement de chaleur : l'acétylène est en même temps oxydé. On y reviendra.

De même, l'acide sulfurique étendu ne régénère pas d'acétylène avec l'acétylure d'argent, circonstance qui paraît surprenante à première vue, mais que la Thermo-

chimie explique. En effet

$C^2Ag^2 + SO^4H^2$ étendu $= SO^4Ag^2$ dissous $+ C^2H^2$ gaz $-28,45$

Même en supposant le sulfate d'argent solide (ce qui ajoute $+4,5$) et l'acétylène dissous (ce qui ajoute $+5,3$) on aurait encore $-18^{Cal},65$.

On voit par là que la condition d'action de l'acide chlorhydrique sur l'acétylure d'argent est attribuable au faible écart qui existe entre la chaleur de formation des chlorures d'argent et d'hydrogène, opposé à un écart plus considérable entre les acétylures d'argent et d'hydrogène.

Comparons la chaleur de formation de l'acétylure d'argent à celle de l'acétylène et des acétylures alcalins, déterminés par MM. Matignon, Guntz et de Forcrand :

	Cal
$C^2 + H^2 = C^2H^2$ gaz, absorbe.......	$-58,1$
$C^2 + Na^2$........................	$-8,8$
$C^2 + Li^2$........................	$+11,5$
$C^2 + Ca$..........................	$+6,25$ (1)
$C^2 + Ag^2$........................	$-87,15$

Les acétylures d'hydrogène, d'argent, de sodium et probablement celui de potassium, sont endothermiques; ceux de lithium et de calcium étant exothermiques.

Il existe des acétylures monopotassé, C^2HK, et monosodé, C^2HNa, auxquels correspondrait un acétylure monoargentique, C^2HAg, qu'une étude plus approfondie permettra sans doute d'isoler.

Toutefois, si l'on s'en rapporte aux analogies tirées des deux acétylures sodiques, l'acétylure bimétallique serait moins instable que l'autre. En effet :

$C^2 + Na^2 = C^2Na^2$, absorbe........	$-8^{Cal},8$
$C^2 + H + Na = C^2HNa$, absorbe....	$-29^{Cal},2$

---

(1) D'après la rectification faite par M. Moissan au nombre inexact donné par Thomsen pour la chaleur d'oxydation du calcium.

La décomposition exothermique inverse

$$\left\{\begin{array}{ll} C^2Na^2 = C^2 + Na^2 \ldots\ldots & +\ 8,8 \ (\text{C diamant}) \\ \text{ou} \ldots\ldots & +\ 2,1 \ (\text{C amorphe}) \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{ll} C^2HNa = C^2 + H + Na : C^2 + H + Na.. & +29,2 \ (\text{C diamant}) \\ \text{ou} \ldots\ldots & +22,5 \ (\text{C amorphe}) \end{array}\right.$$

c'est-à-dire que la seconde offrirait un caractère explosif bien plus prononcé que la première.

Ces deux décompositions ont été observées en fait par M. Moissan (*Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XVI, p. 149), sous l'influence d'une température de plus en plus élevée. Il a reconnu également que l'acétylène monosodé, chauffé avec ménagement, éprouve une première transformation, avec régénération d'une certaine dose d'acétylène; accompagné par des carbures liquides (et probablement par les dérivés sodés de ces derniers). Le dédoublement simple

$$2C^2HNa = C^2Na^2 + C^2 + H^2, \text{ dégagerait.} \quad +42,7 \ (C^2 \text{ amorphe})$$

Au contraire, la réaction simple

$$2C^2HNa = C^2Na^2 + C^2H^2, \text{ absorberait}\ldots \quad -8^{Cal},7$$

Mais cette dernière perte d'énergie est compensée par la formation des carbures polymérisés et de leurs dérivés sodés, dans la réaction effective.

Observons encore le dégagement de chaleur accompli lors de la réaction de l'acétylène sur les métaux alcalins, dégagement qui va jusqu'à l'incandescence avec le potassium

$$C^2H^2 + Na^2 = C^2Na^2 + H^2, \text{ dégage}\ldots\ldots \quad +49,5$$
$$C^2H^2 + Na = C^2HNa + H, \text{ dégage}\ldots\ldots \quad +28,9$$

et, par conséquent,

$$C^2HNa + Na = C^2Na^2 + H \ldots\ldots \quad +20,4$$

Les deux composés successivement formés répondent à un dégagement de chaleur décroissant, comme il arrive dans la plupart des cas des réactions réitérées.

A la vérité, les deux valeurs 28,7 et 20,4 se rapprocheraient beaucoup, si l'on rapportait l'acétylène à l'état solide, pour le rendre plus comparable à l'acétylène monosodé; c'est-à-dire que les deux dégagements de chaleur tendraient à se conformer à la loi des proportions multiples (voir *Thermochimie, données et lois numériques*, t. I, p. 225 et suiv.).

Voici maintenant quelques comparaisons dignes d'intérêt. L'acétylène, ainsi que M. Berthelot l'a signalé, est un composé formé par l'hydrogène uni à un élément électronégatif, le carbone, composé susceptible de substitutions métalliques et comparable sous ce rapport aux hydracides : spécialement à l'hydrogène sulfuré, et même aux oxacides, en tant que dérivés de certains radicaux complexes, jouant le rôle du soufre et des éléments halogènes. Envisageons ces divers corps dans leur réaction sur les oxydes et spécialement sur l'oxyde d'argent, d'après la formule suivante, où les états des corps correspondants sont comparables :

$$\text{Acide gazeux} + Ag^2O \text{ solide} = \text{sel solide} + H^2O \text{ gazeuse.}$$

			Acide dissous. Sel solide.
		Cal	Cal
2HCl	2AgCl	+65,3	+41,2
2HBr	2AgBr.........	+80,9	+51,6
2HI	2AgI	+92,5	+64
2HCy	2AgCy.........	+44,3	+42,8
H^2S	Ag^2S	+49,9	+55,8
$2(AzO^3)H$	$2(AzO^3)Ag$....	+40,0	+21,8
SO^4H^2	SO^4Ag^2	»	+19,0
H^2C^2	Ag^2C^2..........	+22,5	+27,6

On voit par ces chiffres que la chaleur de formation des sels d'argent, par les acides gazeux et l'eau gazeuse, place l'acétylure au dernier rang des corps envisagés; tandis qu'il en est autrement pour les acides dissous, le sel formé étant ramené pour tous au même état solide. Dans

ces conditions, l'acétylène l'emporte en effet sur les acides azotique, sulfurique, tout en étant surpassé par les autres hydracides.

L'expérience est conforme à ces prévisions et elle vérifie, comme il a été dit plus haut, les réactions antagonistes, et de signe inverse, dans lesquelles on oppose l'acétylène, d'une part aux hydracides ordinaires, d'autre part aux acides azotique et sulfurique.

Les acétylures alcalins (potassium, sodium, calcium) sont au contraire décomposés par tous les acides, d'après leurs valeurs thermiques : l'eau seule suffit à cette décomposition. Il nous paraît inutile de reproduire ces chiffres, faciles à calculer d'après les données qui précèdent.

Nous pouvons cependant tirer de là d'autres rapprochements entre les acétylures et les sels, c'est-à-dire entre les composés de l'hydrogène, du sodium et de l'argent.

Substitutions dans les composés hydrogénés : État gazeux du composé hydrogéné; état solide du composé métallique.

H^2 par	Na^2	H^2 par Ag^2.
2HCl	+151,8	+14,0
2HBr	+155,0	+29,6
2HI	+150	+41,2
2HF	+144,4	—20,6
2HCy	+106,2	— 7,0
H^2S	+ 84,5	+ 1,2
$2(AzO^3)H$	+152,6	—11,4
C^2H^2	+ 49,3	—29,05

Voici quelles conséquences se manifestent à la lecture de ces chiffres. La substitution de l'hydrogène gazeux par le sodium solide dégage des quantités de chaleur comprises entre 155 et 144, c'est-à-dire voisines pour les quatre hydracides monovalents, et pour l'acide azotique, acide dont les chaleurs de neutralisation sont, en général, voisines de celles de ces hydracides. La même similitude est applicable, d'ailleurs, aux comparaisons entre l'hydrogène et le so-

dium solide, la chaleur de solidification de l'hydrogène étant une constante.

Les sels qui répondent à ces fortes valeurs ne sont pas dissociés (hydrolysés) sensiblement par l'eau qui les dissout.

Au contraire les cyanures et sulfures alcalins, qui répondent à des valeurs de substitution beaucoup plus faibles, d'un tiers et de près de moitié, quoique considérables, sont dissociés d'une façon notable par l'eau qui les dissout.

Enfin les acétylures alcalins, dont la valeur de substitution n'est que le tiers de celle des sels haloïdes et des azotates correspondants, — ce qui rend exothermique leur décomposition par l'eau avec régénération d'hydrate de soude dissous ou analogue, — sont entièrement décomposés par l'action du dissolvant.

La substitution de l'hydrogène par l'argent donne lieu à des résultats beaucoup plus divergents, la chaleur correspondante variant pour chacun des acides envisagés. Cette valeur est même négative pour les acides fluorhydrique, acétique, cyanhydrique, et surtout pour l'acétylène. Cependant l'eau n'exerce pas d'action décomposante à froid sur les sels correspondants, parce que leur chaleur de formation serait considérable depuis l'oxyde d'argent qui devrait en être séparé, si la décomposition avait lieu.

L'étude des chaleurs de substitution de l'hydrogène par les métaux conduit à examiner de plus près les réactions entre l'eau et les acétylures, réactions dans lesquelles se manifestent deux phénomènes opposés, savoir :

La décomposition de certains acétylures par l'eau, avec formation d'oxydes (anhydres et hydratés) et d'acétylène;

Et la décomposition inverse de certains oxydes hydratés par l'acétylène, avec formation d'acétylures.

Cette opposition est, comme d'ordinaire, corrélative

du signe contraire du phénomène thermique. En effet

$C^2Na^2 + 2H^2O + eau = C^2H^2$ gaz $+ 2NaOH$ dissous, dégage.. +37,6
$C^2HNa + H^2O + eau = C^2H^2$ gaz $+ NaOH$ dissous.. +14,6

tandis que la réaction opposée

C^2H^2 gaz $+ Ag^2O + eau = C^2Ag^2 + H^2O$, dégage.... + 32,95

En général, étant données : A la chaleur de formation d'un acétylure, C^2M^2, par les éléments, et 2Q la chaleur de formation d'un hydroxyde, 2ROH (ou du système $R^2O + H^2O$, si l'oxyde n'est pas hydraté), le sens de la réaction devrait être déterminé par celui de l'inégalité

$$A + 138 \gtrless 2Q - 58,1$$

si l'on envisage uniquement la formation de l'acétylène par la réaction de l'eau sur l'acétylure métallique.

Les choses se passent ici comme pour les sulfures et les cyanures qui donnent lieu à une opposition analogue; opposition explicable de même par les valeurs thermochimiques relatives aux sulfures et cyanures alcalins d'une part, métalliques de l'autre.

Cependant des phénomènes intermédiaires sont possibles et ils ont été observés, en effet, par M. Moissan : tels que la formation de carbures plus hydrogénés et surtout plus condensés que l'acétylène : formène, éthane, éthylène et polymères, etc., dans les cas où le carbure métallique ne correspond pas par sa composition à un acétylure;

Ou bien dans les cas où il renferme quelque dose de métal libre;

Ou bien encore s'il forme par réaction un protoxyde capable de décomposer l'eau;

Ou bien enfin s'il donne lieu, par suite d'une attaque locale trop vive, soit à quelque condensation polymérique de l'acétylène;

Soit à quelque séparation de carbone libre.

L'étude de ces diverses conditions, jointe à celle de la chaleur de formation du carbure métallique, sera fort intéressante pour éclaircir la genèse naturelle des pétroles, genèse synthétique rapportée autrefois, par l'un de nous, à celle des acétylures ([1]).

Ces résultats étant acquis par l'étude de l'acétylène et des acétylures, composés comparables à l'ammoniaque et aux azotures, nous allons passer à l'étude des dérivés salins proprement dits, formés par les radicaux argentacétylés, comparables à l'ammonium.

SELS D'ARGENTACÉTYLE.

Nous avons étudié l'azotate, les sulfates, les chlorures, l'iodure. Ces divers composés sont dérivés d'un radical commun, l'argentacétyle, C^2Ag^3, jouant le rôle de radical simple, dérivé de l'acétylure d'argent et assimilable à l'argent lui-même.

Divers faits indiquent aussi l'existence d'un radical intermédiaire, C^2HAg^2, dérivé d'un acétylure, C^2HAg, comparable à l'acétylure monosodique; mais nous n'en avons pas poursuivi l'étude, qui est fort délicate.

AZOTATE D'ARGENTACÉTYLE : $(C^2Ag^3)AzO^3$.

Ce composé, signalé par Keiser et Plimpton, a été particulièrement étudié par M. Chavastelon. Le gaz a été préparé, comme il est dit à la p. 6; on a fait agir l'acétylène sur une dissolution d'azotate d'argent. Dans ces conditions, l'acétylène n'est pas absorbé instantanément en totalité; sans doute en raison de son peu de solubilité dans l'eau.

Voici la marche de l'opération :

([1]) *Annales de Physique et de Chimie*, 4e série, t. IX, p. 482; 1866.

On fait passer un litre d'acétylène en dix minutes, sans que le barbotage soit très énergique. En opérant ainsi, la majeure partie s'absorbe et les bulles amoindries viennent crever doucement à la surface, sans déterminer de bouillonnement trop prononcé, ni provoquer d'éclaboussements préjudiciables aux déterminations. Le plus souvent, pour un écoulement de gaz donné, l'élévation de température par minute est constante pendant quatre à cinq minutes et plus.

Vu au microscope, le précipité d'acétylure uni à l'azotate d'argent qui se produit apparaît totalement cristallisé, d'une façon homogène, en fines aiguilles entrelacées : on n'y remarque aucun flocon amorphe.

De plus, grâce à la présence du sulfate de cuivre dans le gazomètre, on obtient un précipité d'un blanc pur; à peine observe-t-on un anneau miroitant dans le tube adducteur du gaz dans l'azotate d'argent.

Le composé ainsi formé est très explosif. Sa détonation, effectuée sur quelques milligrammes seulement, est extrêmement violente; elle exige cependant une température assez élevée. Le bruit produit est semblable à un fort coup de fouet; on peut mieux encore le comparer, en raison de sa courte durée, au bruit d'une très puissante étincelle électrique.

Nous avons déterminé la chaleur de formation de l'azotate d'argentacétyle, en effectuant la réaction précédente dans le calorimètre. Elle a été réalisée en en variant le détail de diverses façons, ainsi qu'il va être dit.

Détail d'une expérience, n° I.

15,395
15,392
15,387 } Abaissement moyen par minute, 0,004.
15,383
15,380

Détail d'une expérience, n° I (suite).

15,480 15,600 15,685 15,780 15,880 15,970	Courant de gaz.
15,980	Minute pendant laquelle la température monte encore un peu.
15,974 15,967 15,960 15,954 15,947	Abaissement moyen par minute : 0,0065.

	Valeur en eau.
Solution de nitrate à $\frac{1}{2}$ éq. par litre.	600
Calorimètre....................	2,83
Tube descendant................	2,40
Cuvette et tige immergée........	0,84
Mercure du thermomètre.........	0,97
	607,04

Élévation de température brute ...	0°,600
Correction (0,010 + 0,028).......	0,038
Élévation totale.......	0,638
Chaleur dégagée.............	+387^cal^,29

La liqueur d'azotate d'argent mise en œuvre contenait, par 25^{cc}, la quantité d'argent correspondant à 1^{gr},7941 de AgCl : soit pour deux litres, 80 × 1,7941 = 143^{gr},528 de AgCl, lesquels correspondent à 108^{gr},03 d'Ag. Le dosage de l'argent précipité se fait d'ailleurs par différence en partant du chiffre initial 1,7941.

On a trouvé, dans l'expression précédente, que 25^{cc} de liquide ne fournissaient plus que 1^{gr},5783 d'AgCl après l'expérience : soit une diminution de 0^{gr},2158, correspondant pour les 600^{cc} employés à 24×0,2158 = 5^{gr},1792 AgCl ou 3^{gr},8984 Ag.

Ainsi les $387^{cal},3$ ont été dégagés par la quantité d'acétylure formé correspondant à $3^{gr},8984$ d'Ag, soit pour 1^{gr} Ag précipité $+99^{cal},35$.

Deuxième expérience. — Cette expérience a fait suite à la précédente. On a continué à faire passer l'acétylène, pour voir si la dose d'acide azotique mise en liberté dans la première expérience aurait une influence sur la marche de la réaction. Sans en reproduire les détails qui sont semblables à ceux de la précédente, il suffira de dire que l'acétylure formé avait précipité $3^{gr},3056$ d'argent, et que l'on a obtenu pour 1^{gr} Ag précipité

$$\frac{329,435}{3,30565} = +99^{cal},66,$$

chiffre fort voisin de $99^{cal},35$; ce qui montre que dans la deuxième phase les phénomènes sont identiques à ceux de la première phase.

Dans cette opération, $\frac{1,3873}{1,7941} = 0^{gr},77$ de AzO^3Ag initial sont restés sans réagir. Dans l'expérience n° III, le point de départ étant le même que dans le n° I, on a précipité $6^{gr},3824$ Ag.

1^{gr} Ag soustrait à AzO^3Ag dégageait $\frac{6289}{63824} = 98^{cal},54$.

Cette expérience III a été utilisée pour établir la nature de la réaction : cette fois on a dosé, en effet, l'acide azotique mis en liberté de deux façons :

1° 25^{cc} de liquide ont été additionnés de NaCl, de façon à transformer tout l'azotate resté dissous en chlorure d'argent et l'acidité a été évaluée au moyen d'une solution de potasse à $\frac{1}{20}$ d'éq. par litre; il a fallu $33^{cc},1$ de solution alcaline.

2° Le liquide qui avait servi au dosage direct de l'argent restant a été également titré au point de vue de son acidité; on a trouvé 33^{cc} de solution alcaline.

On peut prendre la moyenne $33^{cc},05$. En rapportant

le tout aux 600^{cc} de liqueur argentique, point de départ, on trouve que celle-ci contenait $\frac{33,05 \times 63}{20000} \times 24 = 2^{gr},4986$ d'acide azotique libre.

Il avait été précipité $6^{gr},3824$ d'Ag sous forme d'acétylure, c'est-à-dire en atomes $\frac{6,3824}{108} = 0,05835$.

L'acide azotique libre correspond en équivalents ou molécules à $\frac{2,4986}{63} = 0,03966$. On trouve donc le rapport

$$\frac{\text{Atomes d'argent précipités}}{\text{Molécules d'acide azotique mises en liberté}} = \frac{0,05835}{0,03966} = 1,471 \text{ ou } 1,5,$$

ce qui indique que la réaction est la suivante :

$$C^2H^2 + 3\,AzO^3Ag = \underbrace{2\,AzO^3H + C^2Ag^2, AzO^3Ag.}_{2 \text{ azotique} + 3 \text{ atomes Ag.}}$$

Ce résultat est aussi fourni par l'expérience I, dans laquelle l'acidité libre était exprimée par $19^{cc},5$ de KOH à $\frac{1}{20}$ pour 25^{cc}; ou, en tout, pour les 600^{cc},

$$\frac{24 \times 19,5}{20000} \times 63 = 63 \times 0,0234,$$

c'est-à-dire 0,0234 d'équivalent. Or, la dose d'Ag précipité était $3^{gr},8984$ ou

$$\frac{3,8984}{108} = 0,03609.$$

Le rapport $\frac{0,03609}{0,0234} = 1,54$ ou sensiblement 1,5.

Ce rapport répond également à l'expérience II, où 25^{cc} de liqueur argentique accusaient une perte de $0^{gr},4068$ en AgCl et une acidité de 37,5 d'AzO^3H (exprimée en KOH au $\frac{1}{20}$ d'équiv.).

On trouve directement, sans convertir en poids d'ar-

gent, que

$$\frac{0,4068}{143,5} = 0,002835 \text{ d'at.Ag précipité}$$

contre

$$\frac{37,5}{20000} = 0,001875 \text{ de molécules } AzO^3H \text{ mises en liberté.}$$

On a encore $\frac{0,002835}{0,001875} = 1,509$.

En résumé, pour les expériences I, II, III, on a :

	I.	II.	III.
Ag précipité.........	$3^{gr},8984$	$3^{gr},30565$	$6^{gr},3824$
Chaleur dégagée.....	$387^{cal},3$	$329^{cal},435$	$628^{cal},9$
Chal^r par gramme ...	$99^{cal},35$	$99^{cal},66$	$98^{cal},54$
Rapport $\frac{\text{Ag précipité}}{AzO^3H \text{ libre}}$	1,54	1,509	1,471

Une quatrième expérience, faite au moyen de la fiole calorimétrique, afin de pouvoir peser l'acétylène absorbé, a donné les valeurs suivantes :

$$\text{Ag précipité : } 5^{gr},9518, \quad \frac{\text{Ag précipité}}{AzO^3H \text{ libre}} : 1,52,$$

$$\text{Chaleur dégagée : } 102^{cal},16.$$

Quoique ce nombre soit un peu plus fort que les précédents, à cause de la différence notable dans les conditions de l'expérience, on a cru devoir prendre la moyenne générale

$$\frac{1}{4}\begin{pmatrix} 99,35 \\ 99,66 \\ 98,54 \\ 102,16 \end{pmatrix} = \frac{399,71}{4} = \underbrace{100^{cal}}_{\text{pour } 1^{gr} \text{ Ag}};$$

soit pour

$$\underbrace{324^{gr} \text{ Ag}}_{\text{ou 3 atomes}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +32^{Cal},4$$

On a donc

$$\underbrace{C^2H^2}\text{ gaz} + 3AzO^3Ag \text{ diss.}$$
$$= C^2Ag^2, AzO^3Ag \text{ précipité} + 2AzO^3H \text{ diss.} : +32,4.$$

On calcule, à l'aide de ces nombres, la chaleur de formation de l'azotate d'argent acétyle par les éléments :

$$-58,1 + 3 \times 23 + 32,4 = x + 2 \times 48,8,$$
$$x = -54^{Cal},3,$$
$$C^2 + Ag^3 + Az + O = C^2Ag^3AzO^3 - 54^{Cal},3.$$

Expérience n° V. — Celle-ci a été exécutée avec l'acétylène dissous dans l'eau (500^{cc}) et l'azotate d'argent (100^{cc} d'une solution demi-normale, c'est-à-dire AzO^3Ag étant dissous dans 2^{lit} de liqueur).

Il forme un précipité laiteux, qui s'agglomère peu à peu et continue à dégager de la chaleur pendant quelques minutes.

Élévation de température (à 17°)....	+0°,583
Argent précipité	4^{gr},2128
Chaleur dégagée pour 3 atomes d'Ag..	+27^{Cal},12

On a donc

$$C^2H^2 \text{ diss.} + 3AzO^3Ag \text{ diss.}$$
$$= C^2Ag^2, AzO^3Ag \text{ final sol.} + 2AzO^3H \text{ diss.} + 27^{Cal},12.$$

On déduit de cette expérience la chaleur de dissolution de l'acétylène, soit

$$+32,4 - 27,1 = +5,3,$$

nombre identique à celui mesuré directement par M. Villard (*Comptes rendus,* t. CXX, p. 1264; 1895).

L'expérience précédente donne lieu à une observation spéciale, celle de deux phases successives dans la réaction. En effet, la chaleur observée après la première minute n'est que les $\frac{4}{5}$ de la chaleur totale.

Il est fort probable que c'est à la formation momentanée de C^2Ag^2, sur lequel réagit ensuite lentement l'excès d'azotate d'argent, qu'est due cette seconde phase : En effet, dans les expériences ou l'acétylène arrivait gazeux et réagissait sur un excès considérable d'azotate, ce phéno-

mène était à peine marqué; cependant on a toujours observé la continuation de l'élévation de température après la cessation de l'arrivée du gaz, au moins pendant une minute. En raison de cette présence d'un excès considérable d'azotate d'argent, le trouble laiteux disparaissait rapidement.

Au contraire, dans l'expérience précédente (où la dilution est aussi cinq à six fois plus considérable) plus des $\frac{4}{5}$ de l'argent furent précipités : $4^{gr},21$ sur $5^{gr},04$. C'est là sans doute l'origine d'une double phase.

Il résulte d'ailleurs des données précédentes que l'union de l'acétylure d'argent avec l'azotate du même métal dégage

$$C^2Ag^2 + AzO^3Ag \text{ dissous} \ldots\ldots \quad +9^{Cal},85$$

On peut rapporter en principe cette réaction à l'azotate solide; ce qui donne

$$C^2Ag^2 + AzO^2Ag \text{ solide} \ldots\ldots \quad +4^{Cal},15$$

Rappelons que la formule du composé nitroargentique d'acétylure d'argent a été établie par M. Chavastelon. Elle exige, pour être déterminée, la connaissance du rapport de l'acide azotique libéré à l'argent précipité $= \frac{2}{3}$, et la connaissance du poids du gaz fixé.

Au lieu de mesurer le volume du gaz, il est plus commode de le peser, et il nous paraît utile de dire comment nous procédons à cet égard.

On fait passer l'acétylène dans un tube desséchant à chlorure de calcium et chaux sodée [1], puis dans une petite fiole contenant exactement 50^{cc} de liqueur argentique demi-normale et pesée à $\frac{1}{10}$ de milligramme près. Le gaz qui n'a pas réagi est ensuite dirigé dans un tube dessiccateur à potasse et chaux sodée.

---

[1] L'emploi de la chaux sodée est nécessaire dans ce mode d'opérer, l'acétylène en contact prolongé avec un mélange de solution chromique produisant de l'acide carbonique.

On peut dès lors connaître, par une seule opération, la dose de C^2H^2 fixé, la dose d'argent restant et partant la dose fixée, ainsi que celle de l'acide azotique devenu libre. Exemple :

Acétylène absorbé $0^{gr},1417$ ou en mol.	0,00545	
AzO^3H libéré $21^{cc},6$, ou en mol......	0,01080	$= 2 \times 0,00545$
Ag fixé répond à $2^{gr},3102$ AgCl, ou en at. Ag..........................	0,016099	$= 3 \times 0,00545$

ce qui conduit bien à l'équation

$$C^2H^2 + 3AzO^3Ag = C^2Ag^2, AzO^3Ag + 2AzO^3H.$$

L'analyse d'un échantillon ainsi préparé a donné

Substance......................	0,2957
AgCl........................	0,3114

Soit 79,26 pour 100 de Ag au lieu de 79,02 calculé pour la formule $C^2Ag^3AzO^3$.

Comme contrôle, le précipité argentique de l'opération précédente a été lessivé à l'ammoniaque diluée, et l'analyse a montré qu'on lui avait ainsi enlevé le tiers environ de l'argent qu'il contenait ; conformément aux équations données ci-dessus, d'après lesquelles il doit rester de l'acétylure C^2Ag^2.

Ces vérifications de faits connus, mais sur lesquels nous appuyons nos déterminations calorimétriques, nous ont paru indispensables.

L'oxyde d'argentacétyle, base correspondant à l'azotate acétylargentique, répondrait à la formule

$$(C^2Ag^3)^2O.$$

Comparons la puissance basique de ce radical à celle de l'argent, vis-à-vis de l'acide azotique. A cet effet, admettons que l'union de l'oxyde d'argent avec l'acétylure d'argent

$$(C^2Ag^2)^2 + Ag^2O$$

dégage une quantité de chaleur y, cette quantité est probablement petite, en tout cas inférieure à la chaleur dégagée par l'union de l'ammoniaque avec l'oxyde d'argent; attendu que l'ammoniaque ne laisse subsister que l'acétylure et non l'oxyde dérivé.

Soit N_1, la chaleur de neutralisation d'un équivalent d'acide azotique par cet oxyde. Voici le calcul des quantités N_1 et y :

$C^2 + Ag^2 - 87,15 \times 2$...........	$-$ 174,3
$Ag^2 + O$......................	$+$ 7,0
Union des composés précédents..	y
$2(Az + O^3 + H) =$ acide étendu..	$+$ 97,6
Neutralisation.................	$2N$.
Somme.........	$-$ 69,7 $+ y + 2N$.
$2(C^2Ag^2AzO^3) + H^2O$..........	$-$ 108,6
»	$+$ 69
	$-$ 39,6

Donc

$y + 2N_1$......................	$+$ 30,1

Un calcul facile donne donc

$$y + 2N_1 = +30^{Cal},1,$$

c'est-à-dire

$$N = +15,05 - \frac{y}{2}.$$

L'azotate d'argentacétyle doit être décomposé et l'est, en effet, soit par l'acide chlorhydrique, en raison de la chaleur due à la formation de trois molécules de chlorure d'argent, car

$$(C^2Ag^3)AzO^3 + 3HCl\,\text{ét.} = 3AgCl + AzO^3H\,\text{ét.} + C^2H^2\,\text{gaz.} \quad +24^{Cal},4$$
$$C^2H^2\,\text{diss.} \quad +19^{Cal},1$$

soit par l'ammoniaque en excès, avec formation d'azotate d'argentammonium et d'acétylure d'argent,

$$(C^2Ag^3)AzO^3 + 2AzH^3\,\text{diss.}$$
$$= C^2Ag^2 + AzO^3AzH^3[AzH^3Ag]\,\text{diss.} \ldots \quad +3,6$$

Au lieu de décomposer l'azotate d'argentacétyle par l'acide chlorhydrique, on peut l'attaquer par l'acide azotique.

Mais le résultat est bien différent, car l'acide azotique étendu, agissant seulement en vertu de ses propriétés oxydantes, ne saurait former d'acétylène; car la réaction

$$C^2Ag^2 \text{pp.} + 2AzO^3H \text{ ét.} = 2AzO^3Ag \text{ d.} + C^2H^2 \text{ d. absorb.} \quad -17^{Cal},35$$
$$-[(-87,15+97,6)=10,5]-[(46-58,1+5,3)=6,8]$$

Le précipité humide se dissout en effet rapidement dans son volume d'acide azotique ordinaire bouillant, le dégagement de vapeur nitreuse continuant même après dissolution totale : ce qui implique la suroxydation des éléments de l'acétylène. En effet, si on laisse refroidir la liqueur claire, il s'y dépose de belles aiguilles, constituées par du *cyanure d'argent* pur.

C'est ce que nous avons vérifié par une analyse spéciale (Ag = 80,4 trouvé; calculé 80,6); nous avons vérifié aussi sa transformation pyrogénée en cyanogène. Ces résultats sont conformes à la production connue de l'acide cyanhydrique dans le cours des oxydations de matières hydrocarbonées par l'acide azotique.

On remarquera que l'acétylène précipite l'argent de ses sels dissous, notamment de l'azotate d'argent, comme pourraient le faire les hydracides chlorhydrique, iodhydrique, cyanhydrique, etc. Nous l'avons, en effet, comparé plus haut avec ces hydracides, au point de vue thermochimique (p. 17).

La précipitation simple de l'acétylure d'argent, à la façon du sulfure d'argent par l'acide sulfhydrique

$$C^2H^2 \text{gaz} + 2AzO^3Ag \text{ diss.} = C^2Ag^2 + 2AzO^3H \text{ ét., dégage.} \quad +22,55$$

Mais l'acétylure s'associe à mesure, à la façon de l'ammoniaque, avec la molécule supplémentaire d'azotate d'argent, avec un nouveau dégagement de $+9^{Cal},85$; dégage-

ment qui répond à un travail moléculaire plus grand, lequel détermine la réaction totale, conformément aux principes de la Thermochimie.

Cette réaction consécutive, rapportée à l'état solide,

$$C^2Ag^2 pp. + AzO^3Ag sol. = C^2Ag^2, AzO^3Ag sol. \text{ dégagerait } +4^{Cal},15$$
$$87,15 \quad +28,7 \quad -54,3$$

Il est, de plus, facile de voir que l'acétylène, dans le cas de l'azotate d'argent, par exemple, doit s'arrêter à la combinaison double $C^2Ag^3AzO^3$. En effet, l'action d'un excès d'acétylène absorberait de la chaleur,

$$2C^2Ag^3AzO^3 + C^2H^2 + \text{eau}$$
$$= 3C^2Ag^2 + 2AzO^3H \text{ étendu} \ldots \quad -2^{Cal},45$$

Le signe de cette quantité explique pourquoi c'est le sel double qui se forme et non l'acétylure simple.

Néanmoins, en opérant à chaud, on arrive à déplacer peu à peu l'acide azotique, d'après M. Chavastelon : sans doute en raison de quelque dissociation ou action secondaire.

Nous avons fait réagir divers sels sur l'azotate d'argent-acétyle, dans l'espoir de provoquer des doubles décompositions.

Les chlorures alcalins dissous sont sans action immédiate à froid. A chaud, on observe quelque indice d'une réaction lente et incomplète, comme il arrive le plus souvent lorsqu'un composé insoluble se transforme en un autre également insoluble.

L'iodure de potassium donne lieu à une action plus nette, qui sera étudiée plus loin.

L'acétylure d'argent lui-même n'attaque pas le chlorure de potassium. Cette réaction d'ailleurs serait endothermique, si elle régénérait l'acétylène

$$C^2Ag^2 + 2KCl \text{ diss.} + 2H^2O$$
$$= 2AgCl + 2KOH \text{ diss.} + C^2H^2 \text{ diss.} \ldots \quad -13^{Cal},85$$

Les sulfures alcalins produisent une décomposition

extrêmement rapide avec formation de sulfure d'argent et d'acétylène.

Il en est de même du cyanure de potassium, lequel dissout l'azotate d'argent acétyle et les sels congénères avec une vive effervescence, dès que la solution est concentrée,

$$\underset{-87,15,}{C^2Ag^2 \text{s.}} + \underset{+54,4,}{2\,CAzK \text{ d.}} + \underset{+138}{2\,H^2O \text{ l.}} = \underset{-34}{2\,CAgAz} + \underset{-52,8}{C^2H^2 \text{d.}} + \underset{+234,2}{2\,KOH \text{ d.}} : \quad +7^{Cal},95$$

On doit, en outre, tenir compte des $2 \times 6^{Cal},5$, excédant susceptible d'être dégagé par la formation d'un cyanure double

$$2(CAzK + CAzAg).$$

SULFATES D'ARGENT ACÉTYLE.

Nous avons obtenu plusieurs composés de cet ordre :

1. *Sulfate double d'argent et d'argent acétyle :*

$$\left.\begin{matrix} C^2Ag^3 \\ Ag \end{matrix}\right\} SO^4.$$

Ce sulfate se forme lorsque l'acétylène passe dans un excès de solution de sulfate d'argent (renfermant 1 demi pour 100 environ de ce sel). On recueille facilement un précipité d'un blanc très pur, qui peut être desséché à 90°-100° jusqu'à constance de poids. Sa composition diffère notablement de celle du sulfate $(C^2Ag^3)^2SO^4$, c'est-à-dire $(C^2Ag^2)^2.SO^4Ag^2$.

Nous avons trouvé, en effet, par l'action du chlorure de potassium dissous, KCl, lequel chasse l'acétylène et forme du chlorure d'argent, AgCl, les résultats pondéraux suivants :

	I.	II.	Calculé pour :
Substance	$0^{gr},2931$	$0^{gr},3263$	$C^2Ag^2.SO^4Ag^2$
AgCl	$0^{gr},3038$	$0^{gr},3400$	ou $\left.\begin{matrix} C^2Ag^3 \\ Ag \end{matrix}\right\} SO^4$
Ag pour 100	78,04	78,43	
Moyenne	78,23		78,26

L'analyse du sulfate précédent a été complétée par détonation dans un tube scellé, après y avoir fait le vide. Cette détonation fournit de l'argent et un mélange d'acide sulfureux, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

On a opéré dans le vide, sur $0^{gr},1335$ de sel.

La détonation est faible, non brisante comme celle de l'acétylure ou de son azotate.

L'analyse du gaz a fourni :

SO^2..................	$5^{cc},2$	$h = 766^{mm}$
CO^2..................	3,7	$t = 20°$
CO..................	3,2	

Ces composés renferment en tout : $5,2 + 3,7 + 1,6$ d'oxygène $= 10^{cc},5$.

On peut aussi observer que l'oxygène s'est porté moitié sur le soufre, moitié sur le carbone, soit :

$5^{cc},2$ d'oxygène contenu dans SO^2,
$3^{cc},7 + 1^{cc},6 = 5^{cc},3$ d'oxygène contenu dans $CO^2 + CO$.

On peut encore calculer combien le gaz sulfureux formé contient de soufre. Le calcul de l'analyse précédente (faite sur $0^{gr},1335$) montre que le poids de $SO^2 = 0^{gr},01435$; soit $0^{gr},0072$ de soufre. Or, cela fait $\frac{72}{1335} = 5,4$ pour 100 de soufre et 10,7 pour 100 d'oxygène.

Le calcul pour la formule C^2Ag^2, SO^4Ag^2, dans l'hypothèse d'après laquelle tout le soufre et tout l'oxygène sont gazéifiés, exige :

S pour 100........................	5,7
O pour 100........................	11,5

En admettant que le soufre passe à l'état de gaz sulfureux, SO^2, il doit prendre la moitié de l'oxygène

$$S + O^2 = SO^2,$$

l'autre moitié de l'oxygène brûle du carbone; comme d'ail-

leurs dans les circonstances présentes la température n'est pas très élevée, l'anhydride carbonique n'est pas réduit par le carbone en totalité.

En résumé, la mesure du volume des gaz et leur analyse montrent que la moitié de l'oxygène est changée en acide sulfureux, l'autre moitié en acide carbonique et oxyde de carbone, ces derniers à volumes presque égaux. En poids, le soufre de l'acide sulfureux trouvé pèse 5,7 centièmes; l'oxygène changé en gaz sulfureux et oxycarboné, 11,4.

L'analyse donne donc :

	Trouvé.	Calculé.
Ag....................	78,23	78,25
S....................	5,7	5,7
O....................	11,4	11,4
C....................	»	4,65

Dans la détonation, les deux tiers du carbone environ sont brûlés à l'état d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, un tiers étant mis en liberté.

L'équation de l'explosion, d'après la pesée de ses produits, est donc

$$C^2Ag^4SO^4 = Ag^4 + SO^2 + \tfrac{2}{3}(CO^2 + CO) + \tfrac{2}{3}C.$$

Nous avons mesuré directement la chaleur de formation de ce composé, en le préparant dans le calorimètre .

Chaleur de formation du sulfate : $C^2Ag^2.SO^4Ag^2$. — Malgré la faible solubilité du sulfate d'argent, on peut se servir d'une solution de ce sulfate. On doit avoir soin d'employer un excès de sulfate d'argent (dissous), condition où le corps formé répond à la formule $C^2Ag^2.SO^4Ag^2$, la réaction étant la suivante :

$$C^2H^2 \text{ diss.} + 2SO^4Ag^2 \text{ diss.}$$
$$= C^2Ag^2, SO^4Ag^2 \text{ précipité} + SO^4H^2 \text{ diss.}$$

On a employé 400^{cc} d'une solution de sulfate, presque saturée à froid, et l'on y a ajouté 100^{cc} de solution d'acétylène moyennement concentrée. Dans les deux expé-

riences qui suivent, il y avait un excès de sulfate d'argent. En dosant l'acide mis en liberté, on peut calculer la quantité des corps entrés en réaction. On a ainsi trouvé :

	Acidité en KOH demi-normale.	Chaleur dégagée.	Chaleur dégagée pour SO^4H^2 ou 4000^{cc}.
	cc	cal	Cal
I..........	17,75	93,78	21,12
II.........	12,75	67,76	21,24
		Moyenne.......	21,2

D'où

$$\left.\begin{array}{llll} C^2H^2 \text{ diss.} + 2SO^4Ag^2 \text{ diss.} = & C^2Ag^2SO^4Ag^2 \text{ préc.} + & SO^4H^2 \text{ diss.} \\ -52,8 \quad\quad 2\times 162,6 & x & +210,1 \end{array}\right\} +21^{Cal},2$$

On a encore

$$C^2 + Ag^4 + S + O^4 = C^2Ag^2SO^4Ag^2 \text{ sol}\ldots \quad +83^{Cal},3$$

Sachant que C^2Ag^2 sol. et SO^4Ag^2 sol. ont pour chaleurs de formation respectives $-87^{Cal},15$ et $+167^{Cal},1$, on a encore

$$C^2Ag^2 \text{ sol.} + SO^4Ag^2 \text{ sol.} = C^2Ag^2, SO^4Ag^2\ldots \quad +3^{Cal},35$$

2. Si l'on continue le courant de gaz, on obtient un léger changement de teinte ; le précipité prend une nuance jaunâtre à peine sensible, et l'analyse révèle une augmentation de teneur en argent considérable. La précipitation est si complète que l'argent existant dans la liqueur filtrée tombe au-dessous de la limite de sensibilité de l'acide chlorhydrique.

Ce précipité répond à la formule $(C^2Ag^2)^3(SO^4Ag^2)^2$. Voici les analyses :

	I.	II.	III.
	gr		
Substance...	0,3230	0,1860	0,2408
Ag Cl........	0,343	0,1975	0,2568
Ag pour 100..	80,24	80,03	80,27

La formule peut être décomposée de la façon suivante :

$$(C^2Ag^3)^2SO^4 + C^2Ag^3.Ag.SO^4.$$

	Trouvé.	Calculé.
Ag	80,25	80,29
S (1)	4,4	4,7
O (2)	9,0	9,5
C	»	5,5

Si l'on verse du sulfate d'argent dans une solution aqueuse saturée d'acétylène, on obtient encore ce même sulfate intermédiaire. En effet, une expérience ainsi conduite a donné un sulfate dont la teneur en argent était de 80,36 pour 100, au lieu de 80,29 exigé par la formule.

Les nombres calculés pour ces différentes formules sont les suivants :

	$SO^4Ag^2.C^2Ag^2$.	$(SO^4Ag^2)^2(C^2Ag^2)^3$.	$SO^4Ag^2(C^2Ag^2)^2$.
Ag pour 100.	78,26	80,29	81,81

Ils sont voisins les uns des autres; mais on sait que le dosage de Ag peut être obtenu avec beaucoup de rigueur.

Les résultats précédents montrent que le sulfate normal d'argent acétyle ne s'obtient pas dans les conditions expérimentales énoncées précédemment.

En effet le composé ultime est $(C^2Ag^3)^2SO^4$, composé dont la formation est empêchée, dans les conditions ci-dessus, par la précipitation totale du composé analysé en dernier lieu : M. Plimpton l'a signalé; mais dans les conditions qu'il a indiquées, il semble avoir obtenu plutôt ce même composé, dont le sulfate saturé d'acétylène diffère très peu, au point de vue des dosages.

Quoi qu'il en soit, nous avons réussi à obtenir ce sulfate normal, en laissant une solution aqueuse d'acétylène en contact prolongé avec le sulfate précédent.

---

(1) D'après SO^2 obtenu par détonation dans le vide en tube scellé, par une expérience spéciale analogue à celle de la p. 34.

(2) D'après O changé en SO^2, CO^2 en CO, par détonation dans le vide

3. Après vingt-quatre heures de contact le sulfate qui contenait au début 80,4 d'argent avait, en effet, changé de composition. Nous avons trouvé :

	I.	II.		III.
Substance....	gr 0,4063	0,4870		0,6617
AgCl........	0,4371	0,5243	SO^4Ba.......	0,199
Ag pour 100..	80,95	81,06	S pour 100....	4,14

	Calculé pour $SO^4(Ag^3C^2)^2$.
Ag pour 100....................	81,81
S pour 100.........	4,04

Le but n'étant pas encore atteint, on enlève le liquide acide surnageant et on le remplace par de l'eau nouvelle, qu'on a saturée d'acétylène. Au bout de deux autres jours de contact, nous avons trouvé cette fois :

Substance.... 0,3524; AgCl = 0,3846, c'est-à-dire
Ag en centièmes.................................... 82,05
C^2H^2 (régénéré par HCl étendu de son volume d'eau)... 6,47

Calculé.
81,81

Les autres sulfates sont plus pauvres en argent, comme il a été dit plus haut, et ils fournissent beaucoup moins d'acétylène, car :

$SO^4Ag.C^2Ag^3$ C^2H^2 donne $\frac{26}{552} = 4,71$ centièmes,

$(SO^4)^2Ag.(C^2Ag^3)^3$ » $\frac{78}{1344} = 5,80$.

Le sulfate normal, préparé comme il vient d'être dit, a été soumis, dans le calorimètre, à l'action de l'acide chlorhydrique étendu, HCl, employé dans des proportions telles que l'équation ci-dessus soit réalisée, tout l'acétylène restant dissous. Deux expériences, de marche absolument parallèle à celles qui ont été développées précédemment, ont donné les résultats suivants :

Expérience I.

Sulfate délayé dans 500^{cc} d'eau......	$21^{\circ},635$
100^{cc} H Cl demi normal...........	$21^{\circ},605$

Temp. moyenne. $21\overset{\circ}{,}630$

Après mélange... $\left\{\begin{array}{l} 21,885 \\ 21,930 \\ 21,945 \\ 21,947 \end{array}\right\}$ puis refroidissement de 0,001 par minute.

D'où

Échauffement...................	$0^{\circ},322$
Chaleur dégagée	$195^{Cal},06$

On a trouvé d'ailleurs que dans cette expérience l'acidité avait diminué de

$39^{cc},6$ d'acide H Cl demi normal.

Comme l'équation ci-dessus consomme quatre molécules, correspondant à 4 H Cl (c'est-à-dire 6 H Cl moins SO^4H^2), on en conclut que sa réalisation dégage

$$\frac{80000 \times 195,06}{39,6} = +39^{Cal},40.$$

On a pesé le chlorure formé dans cette expérience et trouvé .... $4^{gr},293$

Le calcul, d'après l'acidité perdue (6 Ag Cl pour 4 H Cl), exigerait.................................... $4^{gr},26$

Les réactions sont donc régulières.

Une seconde expérience, conduite d'une façon semblable, a fourni $+39^{Cal},20$, avec des proportions un peu différentes.

D'après la moyenne de ces deux résultats, la réaction

$SO^4(C^2Ag^3)^2 + 6HCl$ diss.
$= 6AgCl$ sol. $+ 2C^2H^2$ diss. $+ SO^4H^2$ diss., à $21^{\circ},8$ dégage :

$x + 236,4 = 174 - (52,8 \times 2) + 210,1$ .... $+39^{Cal},3$

D'où l'on tire la valeur de x :

$S + O^4 + 3C^2 + 6Ag$........................ $+2^{Cal},8$

On a encore :

SO^4Ag^2 sol. + 2 C^2Ag^2 sol. : 167,1 — 2(87,15) + 2,8.. + 10^{Cal}

Entre la chaleur de formation d'une molécule de ce sulfate et celle de deux molécules d'azotate, la différence est

$$+2,8 - (-108,6) = +111,4.$$

Elle est presque la même qu'entre le sulfate et l'azotate d'argent :

SO^4Ag^2 — 2 AzO^3Ag solides.. 167,1 — 57,4 = + 109,7

C'est là un rapprochement très frappant.

Chlorures d'argentacétyle.

Si l'on dirige, sans précautions spéciales et principalement sans avoir égard aux masses respectives, de l'acétylène gazeux dans la dissolution obtenue avec du chlorure d'argent dissous dans l'ammoniaque presque à saturation, on observe bientôt la formation d'un précipité blanc caséeux dans la profondeur du liquide, tandis que la surface se recouvre d'une pellicule jaunâtre, surtout quand l'acétylène passe depuis quelque temps. L'absorption est fort lente : aussi est-il nécessaire d'agiter le liquide, renfermé avec du gaz acétylène dans un flacon bouché, si l'on veut obtenir des quantités notables de précipité; l'agitation conduit d'ailleurs à des produits homogènes.

Mais si la quantité de gaz absorbé n'est pas telle qu'il y ait, soit un grand excès de réactif argentique, soit une précipitation complète de ce dernier, on n'obtient pas de composé répondant à une formule simple. Les formules complexes des produits obtenus sans précautions spéciales, permettent de prévoir qu'il doit exister plusieurs chlorures d'argentacétyle : par exemple,

$$C^2Ag^2, AgCl \quad \text{et} \quad (C^2Ag^2)^2AgCl;$$

le corps obtenu dans les conditions précédentes n'étant qu'un mélange formé par suite de conditions opératoires défectueuses. La pluralité de ces produits est sans doute la cause des divergences produites entre les chimistes qui se sont occupés de ces corps; on ne saurait dès lors trop insister sur les précautions qu'il convient d'observer pour arriver à des produits définis.

Quoi qu'il en soit, les composés obtenus, chauffés dans un tube scellé où l'on a fait le vide, détonent avec peu de violence et ne donnent pas trace de gaz: ce qui permet de rejeter formellement toute formule contenant un excès d'hydrogène ou d'oxygène sur les proportions de l'eau.

Nous allons décrire plus en détail les conditions convenables pour obtenir des composés définis.

I. — $C^2Ag^2.AgCl$ (A).

Préparation. — On prend du chlorure d'argent récemment précipité et humide, on le dissout dans de l'ammoniaque à 22 degrés de concentration. Quand la solution est faite, on peut en doubler le volume sans provoquer de précipité.

On remplit avec la solution de chlorure ammoniacal les deux tiers d'un flacon et l'on en déplace rapidement l'atmosphère supérieure, avec du gaz acétylène. Dès que l'on juge que la partie vide est entièrement occupée par de l'acétylène, on bouche le flacon et l'on agite vivement.

L'absorption est rapide; elle donne naissance à un précipité blanc pur, moins sensible à la lumière que le chlorure d'argent. On agite jusqu'à ce que les deux tiers, au plus, du chlorure d'argent aient été précipités, terme indiqué par l'apparition d'un voile jaunâtre à la partie supérieure. On s'arrête aussitôt, afin de ne pas s'exposer à obtenir un acétylure moins riche en chlorure d'argent.

Ce précipité est lavé à l'eau par décantation, jusqu'à ce que le liquide filtré ne soit plus alcalin. On le sèche à l'étuve, à 90°-100°.

Analyse.

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Substance......	gr 0,2743	0,2955	
Ag Cl...........	0,3078	0,3300	
ou Ag p. 100..	84,47	84,06	84,48
C^2H^2..........	6,61 (autre préparation)		6,77

Propriétés. — Le composé présente les propriétés générales suivantes : décomposition par HCl et HI ; oxydation par AzO^3H concentré ; décomposition faible par AzH^3 concentré, ce qui le colore en jaunâtre ; coloration très faible à la lumière diffuse ; explosion faible sous l'influence de la chaleur, avec production de fumées violettes.

Le cyanure de potassium le dissout ;

Les sulfures le transforment en sulfure d'argent, Ag^2S ;

L'iodure de potassium le jaunit, puis le dissout ;

Ces trois réactifs en dégagent l'acétylène, plus ou moins rapidement suivant la concentration.

L'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau a donné, avec $0^{gr},236$ de chlorure, $14^{cc},5$ d'acétylène à 22° et 750^{mm} $(H - f)$.

Cela fait 6,61 pour 100 de C^2H^2, au lieu de 6,77 pour 100 calculé pour la décomposition suivante

$$C^2Ag^2, AgCl + 2HCl = 3AgCl + C^2H^2.$$

Thermochimie. — Cette même décomposition a été effectuée par l'acide chlorhydrique très étendu et c'est cette réaction avec formation d'acétylène dissous que l'on a utilisée pour l'étude thermochimique. Comme on ne peut pas peser la substance, car la dessiccation la rendrait trop lentement attaquable pour l'expérience thermochimique, on se contente de doser la quantité d'hydracide consommé.

Voici comment on opère : on pèse une quinzaine de grammes de produit humide et on les délaie dans 400^{cc} d'eau ; on verse le tout dans le calorimètre et l'on y ajoute

100^{cc} d'acide chlorhydrique demi-normal. Au bout de cinq à six minutes l'attaque est terminée. Aucune bulle d'acétylène ne se dégage.

Il convient d'observer que l'on titre la différence d'acidité aussitôt l'expérience terminée ; de telle sorte que, si l'attaque n'était pas absolument complète, il n'y aurait qu'une erreur insignifiante, les indications du thermomètre étant évidemment proportionnelles au poids de substance transformée. On a d'ailleurs vérifié que le poids du chlorure d'argent, AgCl, formé répond à la dose d'acide chlorhydrique, HCl, consommé. Cependant il pourrait s'en écarter si la dose initiale de chlorure d'argentacétyle consomme une proportion trop considérable de l'acide.

On a trouvé ainsi les résultats suivants :

	HCl demi normal consommé.	Chaleur dégagée.	Chaleur dégagée pour 2 HCl ou 4000^{cc}.
	cc	cal	Cal
I..........	28,4	83,2	11,71
II..........	43,2	122,96	11,60
III..........	35,9	105,75	12,05
			35,36
Moyenne..................			$11^{Cal},78$

D'où

$$C^2Ag^2AgCl \text{ sol.} + 2HCl \text{ diss.} = 3AgCl \text{ sol.} + C^2H^2 \text{ diss.} + 11^{Cal},8$$
$$78,8 \qquad 87 \qquad -52,8$$

On a encore

$$C^2 + Ag^3 + Cl \text{ gaz.} = C^2Ag^3Cl \text{ sol.} + (87 - 52,8 - 78,8 - 11,8) = -56,4$$

et

$$C^2Ag^2 \text{ sol.} + AgCl \text{ sol.} = C^2Ag^3Cl \text{ sol.} \dots \quad + 1^{Cal},75$$
$$-87,15 \qquad 29 \qquad -56,4$$

Le liquide filtré de l'expérience précédente a servi à préparer le second chlorure d'argentacétyle, dont il va

être question. Toutefois, pour ne pas laisser un excès considérable d'ammoniaque, AzH^3, en excès, on a saturé une partie de celle-ci par l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à la limite de formation d'un précipité persistant.

II. *Chlorure d'argentacétyle* B : $(C^2Ag^2)^2AgCl$. — On est parti d'une solution de chlorure d'argent, AgCl, dans l'ammoniaque amenée par addition d'un peu de HCl à la limite de sa solubilité et l'on y a fait passer l'acétylène jusqu'à refus. Avant ce moment, un précipité jaune citron s'est substitué au précipité blanc que l'on obtenait en présence d'un excès de chlorure d'argent. Ce nouveau précipité s'agglomère facilement. La précipitation de l'argent est *totale* dans ces conditions.

L'analyse de ce corps donne :

	I.	II.	III.
	gr		
Substance.....	0,0977	0,2937	0,3383
AgCl.........	0,1125	0,3374	0,3890
Ag pour 100...	86,67	86,50	86,55

La 3e préparation a servi à l'expérience thermique.

Calculé pour $(C^2Ag^2)^2AgCl$... 86,59 pour 100 Ag.

Ce même chlorure, décomposé dans une éprouvette par l'acide chlorhydrique, HCl, ordinaire étendu de son volume d'eau a donné :

Substance......................	$0^{gr},3025$
Gaz acétylène (vol. corrigé de la solubilité)....................	23^{cc} à 22° et 750^{mm} $(H-f)$;

ce qui fait 8,15 pour 100 trouvé, au lieu de 8,32 pour 100 calculé.

On a vu que la formule précédente : C^2Ag^2, AgCl, exigeait seulement 6,77 pour 100 d'acétylène, C^2H^2.

Propriétés. — Ce composé possède une couleur jaune, qu'il conserve lorsqu'on le dessèche à froid. Mais à l'étuve il devient un peu gris. Les autres propriétés sont celles du corps précédent, sauf que sa détonation est un peu plus

violente : elle a lieu aussi avec production de vapeurs violettes.

Thermochimie. — On a opéré de la même façon que précédemment. L'équation est la suivante :

$$(C^2Ag^2)^2AgCl \text{ sol.} + 4HCl \text{ diss.} = 5AgCl + C^2H^2 \text{ diss.}$$

On a trouvé :

	HCl demi normal absorbé.	Chaleur dégagée.	Chaleur dégagée pour $4HCl = 8000^{cc}$.
I	$59^{div},3$	$174^{cal}.06$	$+23^{Cal},48$
II	$68^{div},8$	$198^{cal},86$	$+23^{Cal},12$
Moyenne		$23^{Cal},3$	

D'où l'on tire :

$$\underset{x}{(C^2Ag^2)^2AgCl} + \underset{4\times 39,4}{4HCl \text{ diss.}} = \underset{5\times 29}{5AgCl} + \underset{2\times -52,8}{2C^2H^2 \text{ diss.}} : +23^{Cal},3$$

et, par conséquent,

$$2C^2 + Ag^5 + Cl = C^2Ag^3Cl.C^2Ag^2 : -141^{Cal},5$$

cela fait :

$$2C^2Ag^2 \text{ sol.} + AgCl \text{ sol.} = (C^2Ag^2)^2AgCl \text{ sol.} : +3^{Cal},8$$

ou bien encore :

$$C^2Ag^2 \text{ sol.} + C^2Ag^3Cl \text{ sol} = C^2Ag^3ClC^2Ag^2 \text{ sol.} : +3^{Cal},05$$

c'est-à-dire un nombre voisin des chiffres observés dans la première phase où l'on avait trouvé :

$$C^2Ag^2 + AgCl = C^2Ag^3Cl : +1^{Cal},75$$

Les deux combinaisons successives d'acétylure d'argent avec le chlorure dégagent donc des quantités de chaleur peu différentes.

Quant à la réaction génératrice envisagée sous la forme suivante :

$$\underset{-52,8}{C^2H^2 \text{ diss.}} + \underset{3\times 29+3d}{3AgCl}, \text{ dans } xAzH^3 = \underset{-56,4}{C^2Ag^2, AgCl} + (x-2)AzH^3 + \underset{2\times 72,8}{2AzH^4Cl \text{ diss.}}$$

elle dégage

$$+13^{cal} - 3d,$$

en appelant d la chaleur de dissolution d'une molécule de chlorure d'argent AgCl dans l'ammoniaque dissoute.

Si l'action de l'acétylène continue, on a :

$$\underbrace{5C^2Ag^2AgCl + C^2H^2 \text{ diss.} + 2AzH^3 \text{ diss.}}_{\substack{5\times -56,4 \quad -52,8 \quad +2\times 21 \\ -292,8}} = \underbrace{3C^4Ag^5Cl \text{ sol.} + 2AzH^4Cl \text{ diss.}}_{\substack{3\times(-141,5) \quad 2\times 72,8 \\ -278,9}} : +13^{Cal},9$$

Ainsi se forme le second précipité ou chlorure basique : C^2Ag^3Cl, C^2Ag^2.

L'expérience montre que, si l'on prolonge l'action de l'acétylène, on obtient des précipités de plus en plus jaunes.

Dans un cas où l'action de ce gaz avait été très prolongée, le précipité contenait 87,51 pour 100 Ag : ce qui répond aux rapports $C^2Ag^3Cl, 2C^2Ag^2$. Cette formule, en effet, exige 87,5.

Le calcul indique, pour une transformation complète du précipité en acétylure d'argent, en présence d'un excès d'ammoniaque :

$$\underbrace{2C^2Ag^2AgCl + C^2H^2 \text{ diss.} + 2AzH^3 \text{ diss.}}_{\substack{-112,8 \quad -52,8 \quad +42 \\ -123,6}} = \underbrace{3C^2Ag^2 + 2AzH^4Cl \text{ diss.}}_{\substack{-261,45 \quad +145,6 \\ -115,85}} : +7^{Cal},75$$

et

$$2C^4Ag^5Cl + C^2H^2 \text{ diss.} + 2AzH^3 \text{ diss.} = 5C^2Ag^2 + 2AzH^4Cl \text{ diss.} : +3^{C}$$

Ces calculs montrent que l'action de l'acétylène continue à s'exercer, même après que la liqueur ne contient plus d'argent dissous, pourvu que l'ammoniaque soit en excès. Ceci explique pourquoi la formation du chlorure vrai, C^2Ag^3Cl, a lieu seulement au commencement de la précipitation. On saisit par là la difficulté de préparer les corps rigoureusement purs. Cependant, en s'arrêtant dès que l'acétylène ne se dissout plus dans l'eau, ce qu'on recon-

naît à ce que le flacon crache, on arrive à la composition C^4Ag^5Cl, comme l'indiquent les analyses.

De même, en présence d'un excès d'argent, on a obtenu le premier terme C^2Ag^3Cl.

On voit, en outre, que l'action de chaque molécule d'acétylène produit des dégagements de chaleur décroissants, par suite de la destruction des chlorures d'argentacétyle successivement formés.

Voilà pourquoi le chlorure normal s'obtient seulement au début et en présence d'un excès d'argent.

La chaleur de formation du chlorure d'argencétyle par les éléments,

Soit........................ — $56^{Cal},4$

s'écarte à peine de celle de l'azotate correspondant,

Soit........................ — $54^{Cal},3$

ce qui est précisément la relation existante entre le chlorure d'argent (+ 29,0) et l'azotate d'argent solide (+ 28,7).

Ces rapprochements entre le chlorure, l'azotate et le sulfate, sont, on le voit, précisément parallèles à ceux qui caractérisent les sels d'un métal ou radical simple.

IODURES D'ARGENTACÉTYLE.

Il existe plusieurs composés :

1. *Iodure double.* — L'iodure d'argent, dissous dans l'iodure de potassium seul, ou additionné d'ammoniaque, ne précipite pas par l'acétylène; mais si l'on ajoute un peu de potasse, le gaz détermine peu à peu un précipité jaune, lourd et ténu, surtout par agitation en vase clos.

On observe que la formation en est d'autant plus facile que la potasse existe en plus forte dose. Néanmoins on ne peut dépasser une certaine dose de potasse, à cause de la

déshydratation et de la précipitation de l'iodure d'argent, AgI, qu'elle provoque dans la solution.

On sépare ce premier précipité; on ajoute une nouvelle dose de potasse et l'on fait de nouveau passer l'acétylène dans le flacon : il se forme un nouveau précipité, dont la composition a été trouvée identique à celle du premier.

Ces précipités doivent être lavés d'abord sur un filtre, avec des solutions d'iodure de potassium assez concentrées, pour ne pas décomposer la solution initiale ($AgI + nKI$) qui imprègne le précipité; puis on emploie des solutions de plus en plus diluées; enfin, on termine avec de l'eau pure. On s'arrête quand la liqueur filtrée n'est plus alcaline.

Analyses :

	Premier précipité.	Deuxième précipité.	Calculé pour $C^2Ag^3I + AgI$.
Substance....	$0^{gr},3623$	0,3290	»
Ag. I.........	0,4800	0,4407	»
Ag...........	60,88	61,55	60,84
C^2H^2 (1)......	3,71	»	3,66

Par détonation dans un tube scellé, où l'on avait fait le vide :

$0^{gr},256$ ont fourni .... $0^{cc},15\,CO + 0,1$ Azote.

La détonation est très faible. Elle est précédée de la fusion du sel et accompagnée d'une longue flamme jaune, due sans doute à l'iodure d'argent AgI volatilisé; car la partie froide du tube demeure enduite d'iodure. Le bruit presque nul de cette décomposition contraste avec la détonation assez violente du composé obtenu par double décomposition, lequel est étudié plus loin.

On voit que le produit ne renferme pas une dose sensible d'hydrogène ou d'oxygène, en dehors des proportions de l'eau, qui ne s'y constate pas d'ailleurs.

---

(1) A l'état gazeux dégagé par HCl concentré, sur la cuve à mercure.

La formation directe de ce composé ne se prête pas aux mesures calorimétriques. Mais celles-ci sont faciles à exécuter, en procédant par décomposition, au moyen de l'acide chlorhydrique :

$$C^2Ag^2I.AgI + 2HCl \text{ dilué} = C^2H^2 \text{ dissous} + 2AgCl + 2AgI \ldots\ldots \quad +12^{Cal},65$$

On opère en présence d'une dose d'eau suffisante pour que tout l'acétylène demeure dissous. L'iodure double ne se désagrège que peu à peu, même avec le concours de l'écraseur; aussi l'expérience dure-t-elle sept minutes environ. L'iodure d'argent est alors obtenu dans son état définitif (¹); la liqueur ne devient laiteuse à aucun moment.

Voici le détail des expériences :

On opère sur une quantité convenable de l'iodure précédent, tout humide; en s'assurant, après la mesure, que le précipité final ne renferme plus d'acétylène, ou, plus exactement, n'est plus susceptible d'en fournir.

Dès lors il suffit de déterminer la perte du titre acide.

	I.	II.
Acidité perdue.............	$33^{cc},3$ HCl demi-normal	$33^{cc},8$
Chaleur dégagée...........	$106^{cal},1$	$106^{cal},1$
Calcul pour 2HCl = 4000^{cc}..	$12^{Cal},74$	$12^{Cal},55$
Moyenne...............	$12^{Cal},65$	

On a donc

$$C^2Ag^4I^2 \text{sol.} + 2HCl \text{ diss.} = C^2H^2 \text{ diss.} + 2AgCl \text{ sol.} + 2AgI \text{ sol.} \quad +12^{Cal},65$$
$$x \quad + \quad 78,8 \quad = \quad -52,8 \quad + \quad 58 \quad + \quad 28,4$$

D'où l'on tire

$$C^2 + Ag^4 + I^2 \text{sol.} = C^2Ag^4I^2 \text{sol} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad -57^{Cal},85$$
$$+[58+28,4-52,8-78,8-12,65]$$

On a encore

$$C^2Ag^2 \text{ précipité} + 2AgI \text{ (état final)} = C^2Ag^4I^2 \text{ sol} \ldots \quad +0^{Cal},90$$

(¹) *Thermochimie : Données et lois numériques*, t. II, p. 370.

Si la combinaison avait lieu avec 2 AgI, sous son état initial de précipitation, on aurait

$$+6^{Cal},5.$$

La réaction même qui donne naissance à cet iodure,

$$C^2H^2\text{ diss.} + 4\,AgI \text{ dans } n\,KI + 2\,KOH\text{ diss.} = C^2Ag^4I^2\text{ sol.} + 2\,KI\text{ diss.} + 2\,H^2O\text{ liq.}$$

$$-52,8 \quad \begin{cases} 34^{Cal},4 \text{ ét. init.} + \delta \\ 56^{Cal},8 \text{ ét. final} + \delta' \end{cases} \quad 234,2 \qquad -57,85 \qquad 150 \qquad 138$$

dégage $+14^{Cal},35 - \delta$, si l'on considère l'état initial de l'iodure. Mais elle absorberait $(8^{Cal},05 + \delta')$ si l'on considérait l'état final de l'iodure.

De là résultent des considérations analogues à celles développées par l'un de nous sur les iodures doubles de potassium et d'argent, iodures doubles dont la formation thermique se rapporte à l'état initial de l'iodure d'argent ([1]). C'est l'existence de plusieurs formes de l'iodure d'argent qui permet la réaction. Elle explique également les limitations dont nous allons parler.

Nous avons essayé de préparer un iodure d'argentacétyle par double décomposition, en versant une dissolution d'iodure de potassium sur l'azotate d'argentacétyle. Il se produit aussitôt une réaction. La coloration du sel passe du blanc au jaune verdâtre. De plus, et c'est là un fait important et prévu par la théorie, il y a formation d'acétylène qui se dégage, et mise en liberté d'alcali; comme le montrent la phtaléine et le tournesol, dans les cas où l'iodure de potassium est en excès.

2. Si l'on ajoute de l'iodure de potassium seulement jusqu'à apparition de l'alcalinité, on obtient un précipité vert, qui présente très sensiblement la composition

$$C^2Ag^2AgI \quad \text{ou} \quad C^2Ag^3.$$

([1]) Ce Recueil, 5e série, t. XXIX, p. 248 et 276.

Ce composé résulte du double échange entre l'iodure de potassium et l'azotate d'argentacétyle.

Il est fort détonant, ce qui le distingue du précédent.

Analyse. — On a trouvé

Ag pour 100..... 66,58, 68,25, 69,08;

la formule C^2Ag^2AgI exige 68,21 pour 100 d'argent.

Mais la composition ci-dessus ne s'obtient que si l'on arrête l'action décomposante dès que l'alcali libre apparaît.

Thermochimie. — Nous avions d'abord cherché à mesurer la chaleur dégagée dans l'action d'une dose d'iodure de potassium insuffisante pour opérer la double décomposition, avec de l'azotate d'argentacétyle mis en suspension dans l'eau du calorimètre. Mais la réaction, en raison de l'état solide de l'azotate et des polymérisations propres à l'iodure d'argent, se fait mal. En fait, elle a fourni environ $+14^{Cal},65$, ce nombre représentant seulement une limite inférieure.

On obtient des résultats meilleurs si l'on met, en suspension dans le calorimètre, une certaine dose, inconnue d'ailleurs, de l'iodure double précipité et humide et si on la décompose par une quantité connue d'acide chlorhydrique demi-normal. La diminution de l'acidité donne la mesure de la quantité d'acide chlorhydrique entré en réaction. La réaction est la suivante :

$$C^2Ag^2AgI + 2HCl \text{ diss.} = 2AgCl + AgI \text{ sol.} + C^2H^2 \text{diss.}$$

Elle dégage : $+13^{Cal},85$.

1. Voici le détail d'une expérience :

400^{cc} eau + le sel	$18^{\circ},200$
100^{cc} HCl demi-normal..........	$18^{\circ},236$
Température moyenne...........	$18^{\circ},207$
Δt.............................	$0^{\circ},276$
Chaleur dégagée................	$139^{cal},32$

D'autre part, il a disparu $40^{cc},2$ d'acide chlorhydrique demi-normal : pour l'équation moléculaire ci-dessus, il

aurait fallu 4000^{cc}, ce qui aurait dégagé :

$$\frac{139,32 \times 4000}{40,2} = +13^{Cal},86.$$

II. Une autre expérience a donné : $+13^{Cal},85$.

On a donc

$$\underset{+78,8}{C^2Ag^2, AgI} + 2HCl \text{ diss.} = \underset{+58}{2AgCl \text{ sol.}} + \underset{+14,2}{AgI \text{ sol.}} + \underset{-52,8}{C^2H^2 \text{ diss.}} \ldots \quad +13^{Cal},85$$

A partir de C^2, Ag^3, I solides $= C^2Ag^3I$:

$$x = 58 + 14,2 - 52,8 - 78,8 - 13,85 = 73,2 - 145,5. \quad -73^{Cal},25$$

Or, nous savons que

$$\left.\begin{array}{ll} C^2 + Ag^2 \text{ sol.} = C^2Ag^2 \ldots\ldots & -87^{Cal},15 \\ Ag + I \text{ sol.} = AgI \text{ sol} \ldots\ldots & +14^{Cal},2 \end{array}\right\} -72^{Cal},95$$

on en tire dès lors

$$C^2Ag^2 \text{ sol.} + AgI \text{ sol.} = C^2Ag^2, AgI \text{ sol.} \ldots \quad -0^{Cal},3$$

valeur presque nulle, et même négative, si on la rapporte à l'état final de l'iodure d'argent.

Nous avons dit plus haut que la réaction de l'iodure de potassium employé en excès sur l'azotate d'argentacétyle est plus nette et donne lieu à un dégagement d'acétylène. Examinons de plus près cette réaction. La différence entre la chaleur de formation de l'iodure complexe ci-dessus et celle de l'azotate d'argentacétyle est $+18^{Cal},9$: la différence entre l'iodure d'argent étant

$$28,7 - 8,6 = +20^{Cal},1$$

ou

$$28,7 - 14,2 = +14^{Cal},5 ;$$

selon que l'on envisage l'état initial, ou l'état final de l'iodure d'argent. Pour conclure avec certitude, il faudrait obtenir l'iodure d'argentacétyle cristallisé.

En tout cas, les données précédentes montrent que l'acétylure d'argent doit décomposer l'iodure de potassium, avec régénération d'acétylène et de potasse libre. Car,

d'après le calcul :

$$C^2Ag^2 + 2KI \text{ diss.} = 2AgI + C^2H^2 \text{ diss.} + 2KOH \text{ diss.} \quad +8,95$$

C'est ce que vérifie l'expérience, comme il a été dit plus haut; mais, sans doute, avec quelque formation intermédiaire, qui donne lieu à des phénomènes d'équilibre.

En effet, en réalité, quand on fait cette expérience, toute la potasse n'est pas déplacée d'un seul coup. En opérant à froid, on constate que, si l'on additionne le liquide d'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué, de façon à neutraliser la potasse mise en liberté, on voit, au bout de quelques instants, l'alcalinité reparaître. On peut neutraliser à diverses reprises cette alcalinité et la voir reparaître chaque fois. A chaud le phénomène est plus rapide. Si l'iodure est concentré, il y a même effervescence, avec production d'une liqueur limpide, par suite de la dissolution de l'iodure d'argent.

Bromure de potassium et acétylure d'argent. — Dans ce cas, on observe aussi une double décomposition, avec production commençante d'alcalinité. Un calcul analogue au précédent donnerait

$$x = -3^{\text{Cal}},1.$$

Cependant l'alcalinité se produit.

Enfin le calcul relatif au chlorure de potassium donne un nombre fortement négatif; or, en fait, l'expérience ne manifeste aucune réaction.

En résumé, les faits précédents établissent l'assimilation annoncée au début de ce Mémoire entre les acétylures et l'ammoniaque. De même que l'ammoniaque, AzH^3, peut s'unir aux acides et former des sels, dans lesquels on admet l'existence de l'ammonium, AzH^4, en faisant passer l'hydrogène acide du côté de l'ammoniaque; de même l'acétylure ou carbure d'argent, C^2Ag^2, peut s'unir aux sels d'argent et former des sels, dans lesquels on est autorisé à admettre l'existence de l'argentacétyle, C^2Ag^3, en faisant passer l'argent du côté de l'acétylure.

Série acétylénique.	Série ammoniacale.
C^2Ag^2	AzH^3
$C^2Ag^3.Cl$	$AzH^3.HCl$ ou AzH^4Cl
$C^2Ag^2(C^2Ag^3)Cl$	$AzH^3(AzH^3Ag)AzO^3$
C^2Ag^3I	AzH^4I
$C^2Ag^3I.AgI$	$AgI.KI$
$C^2Ag^3(AzO^3)$	$AzH^4(AzO^3)$
$C^2Ag^3.Ag.SO^4$	Sulfates doubles
$(C^2Ag^3)^2SO^4$	$(AzH^4)^2SO^4$

SUR L'IODURE DE CUPROSACÉTYLE;

PAR MM. BERTHELOT ET DELÉPINE.

Les sels cuivreux se combinent, comme on sait avec l'acétylène, en formant des composés comparables aux sels acétylargentiques. On connaît, par exemple, l'acétylure cuivreux C^2Cu^2. M. Berthelot a montré dès l'origine qu'il existe des chlorures, bromures, iodures et autres sels simples et doubles acétylcuivreux, c'est-à-dire dérivés de l'acétylène. Mais la prompte altérabilité de ces corps au contact de l'air et leur tendance à former des oxychlorures et composés analogues, avec excès d'oxyde cuivreux, en rendent l'étude fort difficile. Peut-être l'entreprendrons-nous. Dès à présent nous croyons utile de signaler la préparation d'un composé de cet ordre, caractéristique, l'iodure double de cuprosacétyle C^2Cu^2I, CuI dérivé de l'iodure simple C^2Cu^3I.

Voici comment il a été obtenu.

Essayons la réaction de l'acétylène sur l'iodure cuivreux dissous dans l'iodure de potassium. Si l'iodure dissolvant est rigoureusement neutre, il n'y a pas de réaction sensible par le passage du gaz acétylène. Mais s'il est légèrement alcalin, il se forme un précipité rouge (déjà décrit par M. Berthelot, sous le nom d'iodure de cuprosacétyle)

et ayant l'apparence de l'iodure mercurique. Cette apparence rouge vif ne se conserve que si l'alcali est en dose inférieure à celle qui répond à l'équation suivante

$$C^2H^2 + 2Cu^2I^2 + nKI + 2KOH$$
$$= nKI + 2KI + 2H^2O + C^2Cu^2, Cu^2I^2;$$

s'il y a une forte dose d'alcali, le précipité prend une teinte brique, puis ocracée; en même temps que sa teneur en cuivre augmente.

Un précipité, préparé avec une dose de potasse insuffisante pour permettre la précipitation de tout le cuivre, a donné les résultats suivants; le corps était séché à 90°, ce qui en fonce la couleur :

Pour 100.	
Cuivre	45,9
Iode	47,55
Cuivre	45,7

Le cuivre a été dosé de deux manières :

D'une part, en calcinant le corps en présence de l'acide azotique;

D'autre part, en traitant le même corps par le sulfhydrate d'ammoniaque, ce qui fournit du sulfure cuivreux insoluble, que l'on isole par le filtre, et une dissolution d'iodure d'ammonium; on précipite dans cette liqueur l'iode sous forme d'iodure d'argent, après avoir rendu la liqueur acide et éliminé l'hydrogène sulfuré.

La formule C^2Cu^3I, CuI exige

$$I = 47,8; \qquad Cu = 47,7.$$

L'écart avec le chiffre ci-dessus tient sans doute à la présence d'une trace d'iodure de potassium entraîné.

La déflagration de ce corps, dans un tube vide d'air et scellé à la lampe, fournit seulement des traces d'acide carbonique et d'oxyde de carbone : soit 2^{cc} en tout pour $0^{gr},400$ de matière.

La formule ci-dessous correspond à l'iodure double

d'argentacétyle analysé plus haut et obtenu dans les mêmes conditions :

$$C^2Ag^2I, AgI.$$

Si l'on opère en présence d'un excès de potasse, on obtient des composés plus riches en cuivre : un échantillon a donné 61 pour 100 de Cu. On forme, dans ce cas, des sels où l'acétylure de cuivre prend surtout naissance, tels que $(C^2Cu^2)^3Cu^2I^2$; ou bien encore des oxyiodures où un peu d'oxygène se substitue à l'iode, tels que $C^2Cu^2.C^2\left\langle\begin{matrix}I\\OH\end{matrix}\right.$. Ces derniers composés exigent environ 60 à 61 ponr 100 de cuivre.

Un semblable composé se déshydrate par dessiccation, en fournissant $(C^2Cu^2.Cu^2I)^2O$, ou $(C^2Cu^2)^2, Cu^2I^2.Cu^2O$.

En fait, un produit obtenu en présence d'un léger excès de potasse et séché à 90° a donné par détonation, dans un tube vide d'air, une proportion de composés oxygénés du carbone assez considérable :

Substance.................	$0^{gr},3780$
Gaz......................	$8^{cc},2$

Savoir :

CO^2..........................	$5^{cc},1$
CO..........................	3
Az..........................	0,1

soit : oxygène $6^{cc},6$ à 20° et 76, c'est-à-dire 2,6 centièmes en poids; l'oxygène ayant remplacé la moitié de l'iode,

$$C^2Cu^3I.CuI + \left.\begin{matrix}C^2Cu^3\\Cu\end{matrix}\right\} O.$$

Une grande variété de composés de cet ordre, correspondant à la variété des oxychlorures et oxyiodures cuivreux connus, est indiquée par la théorie : mais nous n'insisterons pas sur ces composés, qui réclament une étude plus approfondie.

SUR L'AZOTATE D'ARGENT AMMONIACAL ET SUR L'ARGENTAMMONIUM;

PAR MM. BERTHELOT ET DELÉPINE.

L'emploi de l'azotate d'argent ammoniacal comme intermédiaire, dans certaines mesures calorimétriques, nous a conduits à une étude plus complète de ce composé, qui représente en réalité l'azotate d'une base ammoniée complexe stable, susceptible de former des sels stables dans leur dissolution : l'oxyde d'argentammonium, base aussi puissante que les alcalis minéraux dissous. Elle est comparable sous ce rapport à la platosamine et à la base ammoniaco-magnésienne, définie au point de vue thermochimique par l'un de nous (*Ann. de Phys. et de Chim.*, 6e série, t. XI, p. 311; 1887. — *Thermochimie : Données et lois numériques*, t. II, p. 264).

Cet ordre d'alcalis complexes peut être comparé avec les composés doués d'affinités inverses, c'est-à-dire avec les acides complexes, dérivés des cyanures et des chlorures métalliques, lesquels constituent des acides puissants, de l'ordre des hydracides les plus forts (ce *Recueil*, 5e série, t. V, p. 467-470; 1875. — 7e série, t. XVII, p. 459 et suivantes, 470. — *Voir* aussi *Thermochimie : Données et lois numériques*, t. II, p. 355, 358, 374, 385).

Voici les faits que nous avons observés relativement à l'azotate d'argent ammoniacal : ce sel est déjà connu et il a été étudié par Mitscherlich, Weltzer et Marignac. C'est un corps cristallisé bien défini, répondant à la formule brute :

$$AzO^3Ag.2AzH^3.$$

Nous avons d'abord préparé un échantillon de ce sel en concentrant convenablement au bain-marie une solution déjà forte d'azotate d'argent AzO^3Ag additionnée d'un peu plus d'ammoniaque AzH^3, qu'il n'est nécessaire

pour redissoudre l'oxyde jaunâtre, c'est-à-dire le précipité que formerait l'ammoniaque employée en quantité insuffisante.

On obtient ainsi, après filtration et refroidissement, de longs cristaux prismatiques, répondant à la description que les auteurs précédents en ont faite.

Comme contrôle, nous avons dosé l'ammoniaque susceptible d'être régénérée en faisant agir la potasse étendue sur une dissolution obtenue avec un poids exactement mesuré du sel desséché dans le vide. Nous avons trouvé ainsi

$$AzH^3 = 16,4 \quad \text{Théorie : } 16,7.$$

Il résulte en même temps de cette détermination que l'ammoniaque est engagée dans une combinaison stable; car le sel a pu être desséché dans le vide sans que cette ammoniaque ait manifesté aucune tension sensible de dissociation.

Chaleur de dissolution. — 1° On a dissous $14^{gr},249$ du sel dans 300^{cc} d'eau. Le volume est devenu égal à 306^{cc} (d'après une détermination de densité).

En opérant dans le calorimètre, on a trouvé ainsi, pour le poids moléculaire, $170 + 34 = 204$:

$AzO^3Ag.2AzH^3 + 4^{lit},38$ d'eau, absorption à 15°... $-8^{Cal},96$.

2° A la solution précédente, on ajoute $14^{gr},8075$ du même sel. Le volume est devenu 312^{cc} (d'après une détermination de densité).

On a trouvé dans le calorimètre :

$AzO^3Ag.2AzH^3$ (versé dans la dissolution de la première expérience) absorbe, à 15°................ $-8^{Cal},51$

d'où il résulte que la dissolution d'une molécule dans

$+ 2^{lit},19$ eau, absorbe......... $-8^{Cal},77$
$+ 4^{lit},38$ eau, » .... $-8^{Cal},96$

Ainsi la chaleur de dissolution varie quoique faiblement avec la concentration.

Cette combinaison a été contrôlée par dilution ; en effet, en étendant la liqueur la plus concentrée avec son volume d'eau, on a observé une absorption de $-0^{Cal},23$, laquelle correspond à $8,77 - 8,96 = -0,19$ dans les limites d'erreur.

Chaleur de formation. — Voici maintenant les données relatives à la chaleur de formation de l'azotate d'argent ammoniacal dissous :

$AzO^3Ag(1 \text{ mol.} = 2^{lit}) + 2AzH^3(1 \text{ mol.} = 1^{lit})$, à 18°
$= AzO^3Ag, 2AzH^3(1 \text{ mol.} = 4^{lit})$ .... $+13^{Cal},37$

L'addition d'un excès d'ammoniaque, soit $2AzH^3$ dissous en plus de la précédente, produit des effets à peine sensibles............................. $+0,067$.

Cela montre que le sel dissous n'est pas sensiblement dissocié.

En exécutant la même réaction avec des liqueurs deux fois aussi concentrées, ce qui a fourni le sel dissous dans 2^{lit} de liqueur seulement, on a obtenu.... $+13^{Cal},41$.

Comme contrôle réciproque, on a trouvé, à 15° :

$AzO^3Ag, 2AzH^3(1 \text{ mol.} = 2^{lit})$
$+2AzO^3H(1 \text{ mol.} = 2^{lit})$... $+12^{Cal},30$

Un autre essai a donné : $+12,20$;

Moyenne...................... 12,25

Cette valeur conduit pour la réaction directe à $+13,15$.

Celle-ci ayant fourni 13,37, nous prendrons la moyenne, soit $+13,26$.

On a vérifié avec du papier de tournesol rouge et bleu la neutralité exacte des liqueurs finales dans les dernières opérations.

Enfin, on a pris soin de vérifier que le mélange des dissolutions d'azotate d'argent et d'azotate d'ammoniaque ne produit que des effets thermiques insensibles (variation de température : $0^\circ,005$) : ce qui paraît exclure la formation

d'un sel double, je dis d'un sel double stable en dissolution.

Si l'on admet que le premier équivalent d'ammoniaque déplacerait simplement 1 équivalent d'oxyde d'argent ($\frac{1}{2}Ag^2O$), en formant 1 molécule d'azotate d'ammoniaque, sel dont la chaleur propre de neutralisation $N = 12,45$, celle de l'équivalent d'oxyde d'argent étant 5,3, le phénomène thermique résultant serait un dégagement de

$$12,45 - 5,3 = +7^{Cal},25.$$

Cela étant admis, il en résulte que l'addition du second équivalent d'ammoniaque dégagerait alors $+6,0$, en provoquant la formation d'un oxyde ammoniargentique

$$\left.\begin{matrix} AzH^3Ag \\ AzH^3Ag \end{matrix}\right\} O.$$

Cet oxyde d'ailleurs s'unit aussitôt à l'ammoniaque de l'azotate d'ammoniaque, pour former l'oxyde d'une base plus complexe, dans laquelle l'argent est substitué par l'argentammonium

$$\left.\begin{matrix} AzH^3(AzH^3Ag) \\ AzH^3(AzH^3Ag) \end{matrix}\right\} O.$$

En outre, l'expérience prouve que cet oxyde complexe forme toute une série régulière de sels cristallisés et solubles, tels que l'azotate décrit dans ce Mémoire :

$$AzO^3[AzH^3(AzH^3Ag)];$$

un hyposulfate (Rammelsberg) :

$$S^2O^5[AzH^3(AzH^3Ag)]^2;$$

un sulfate (Mitscherlich) :

$$SO^4[AzH^3(AzH^3Ag)]^2;$$

un chlorate (Wachter) :

$$ClO^3[AzH^3(AzH^3Ag)].$$

L'oxyde ainsi formé répond à la formule brute

$$Ag^2O, 4AzH^3,$$

dans la dissolution.

En outre, l'absence de réaction d'un excès d'ammoniaque, sur le sel formé et dissous, montre qu'il n'existe pas dans les liqueurs un oxyde salifiable, stable, plus riche en ammoniaque.

L'oxyde dissous, que nous signalons en ce moment, répond à un composé solide, dit *argent fulminant* (Berthollet), lequel peut être obtenu cristallisé par simple évaporation (Higgins). On n'a pas vérifié jusqu'ici si ces cristaux se redissolvent dans l'eau pure, ou ammoniacale, ni quelle en est la composition réelle. Ce qui a sans doute empêché de faire ces vérifications, c'est le caractère explosif extrêmement sensible des cristaux, propriété qui a déterminé, à plusieurs reprises, de graves accidents. Nous nous sommes bornés pour notre propre compte à expérimenter sur l'oxyde dissous.

Pour analyser de plus près les phénomènes et distinguer entre la chaleur propre de formation de cet oxyde et sa chaleur de neutralisation, nous avons mesuré la chaleur dégagée lorsqu'on dissout l'oxyde d'argent pur, dans un excès d'ammoniaque étendue.

Chaleur de dissolution de l'oxyde d'argent dans l'ammoniaque. — On peut très facilement dissoudre l'oxyde d'argent pur, récemment précipité et bien lavé, dans un excès d'ammoniaque étendue, en opérant par exemple avec de l'ammoniaque, employée dans la proportion suivante :

$$Ag^2O\ (\text{précipité} + \text{eau dans laquelle il est délayé} = 4^{lit}) + 16\,AzH^3\ (2\ \text{mol.} = 1^{lit}).$$

On traite le précipité d'oxyde d'argent provenant de 200^{cc} d'azotate d'argent demi-normal ($AzO^3Ag = 2^{lit}$), par 400^{cc} d'ammoniaque au degré ci-dessus. En supposant, d'après ce que l'on sait de la composition de l'azotate

d'argent diammoniacal, que chaque atome d'argent s'unisse avec deux molécules d'ammoniaque, on voit que l'on emploie ainsi une dose d'ammoniaque quadruple de celle qui correspond à l'argentammonium $AzH^3(AzH^3Ag)$, c'est-à-dire au radical que l'on peut supposer entrer dans la constitution de l'azotate $AzO^3[AzH^3(AzH^3Ag)]$.

Quoi qu'il en soit, la dissolution n'exige que trois ou quatre minutes et se prête à d'excellentes déterminations calorimétriques. Par exemple :

I. Ag^2O délayé dans un volume d'eau, tel que le mélange occupe 250^{cc} en tout, a été additionné de 400^{cc} AzH^3 à 22°.

Élévation Δt..... 0°,755 Chaleur dégagée..... $494^{cal},525$.

On a ensuite dosé l'argent entré en dissolution, en opérant sur une fraction exactement connue. On a trouvé que le poids d'argent correspondait à $13^{gr},689$ pour la totalité.

Pour Ag^2O correspondant à 2 AgCl, soit 287^{gr}, on aurait donc

$$\frac{494,525 \times 287}{13,689} = +10^{Cal},37.$$

II. Une seconde expérience a donné : $+10^{Cal},53$.

Soit en moyenne pour la réaction

Ag^2O (en suspension dans l'eau) + $16AzH^3$ diss.
$= Ag^2O$ dissous dans $16AzH^3$.............. $+10^{Cal},45$

Cela fait $+5^{Cal},225$ pour chaque équivalent d'argent, Ag, entré ainsi en solution ammoniacale.

La dissolution a servi à deux expériences :

1° Influence de la dilution. Cette liqueur diluée de son volume d'eau a donné lieu à une élévation de température de 0°,002, c'est-à-dire nulle dans les limites d'erreur.

2° Influence d'un excès d'ammoniaque. En ajoutant à la liqueur primitive un volume double de la même solution d'ammoniaque normale, on a obtenu un abaissement de 0°,003 ; c'est-à-dire encore une quantité sensiblement nulle.

Ainsi la base qui se forme à la dilution d'environ 6^{lit}

par équivalent d'argent, en présence de 8 équivalents d'ammoniaque, ne subit ni par la dilution, ni par l'apport de nouvelles doses d'ammoniaque, aucune modification appréciable thermochimiquement.

Ce chiffre mérite d'être noté; car il montre que l'oxyde d'argent dégage à peu près la même quantité de chaleur en s'unissant, pour former les deux composés définis, qui prennent naissance soit avec l'acide azotique étendu, soit avec l'ammoniaque étendue : ce rapprochement est peut-être fortuit, mais cependant digne de remarque.

Si l'on observe que la réaction de l'ammoniaque sur l'azotate d'argent exige seulement équivalence d'ammoniaque, $4AzH^3$, pour une molécule d'oxyde d'argent, Ag^2O, combiné, le surplus n'ayant pas d'action thermique sensible, on est autorisé à regarder la valeur 16,54 comme applicable à la formation même de l'oxyde Ag^2O, $4AzH^3$ dissous qui correspond à l'azotate d'argentammonium lui-même. On a alors

$2AzO^3H$ étendu + Ag^2O précipité..	+10,4	} +36,9.
Additionné de $4AzH^3$ dissous......	+26,5	

Si l'on retranche les $10^{Cal},45$ répondant à la formation de l'oxyde complexe, et si l'on appelle N la chaleur de neutralisation d'un équivalent d'acide azotique étendu par ce même oxyde complexe, on trouve

$$2N = 36,9 - 10,45 = +26,45,$$
$$N = +13,22.$$

Or, cette valeur est fort voisine de la chaleur de neutralisation de l'acide azotique étendu par les alcalis minéraux dissous. *L'oxyde d'argentammonium* est donc *un alcali, de force comparable à celle des alcalis minéraux les plus énergiques.*

Les données précédentes permettent d'examiner de plus près la suite des phénomènes accomplis dans la réaction de l'ammoniaque sur l'azotate d'argent.

Nous avons vu que l'on pouvait envisager, au moins en principe, une première action de déplacement simple de l'oxyde d'argent par l'ammoniaque, laquelle dégagerait :

$$2\,AzO^3Ag \text{ diss.} + 2\,AzH^3 \text{ diss.}$$
$$= 2\,AzO^3AzH^4 \text{ diss.} + Ag^2O\ldots \quad +24,9-10,4=+14,5$$

Cet oxyde d'argent, en formant ensuite l'oxyde $Ag^2O.4AzH^3$ dissous, dégage en fait .... +10,4.

D'autre part, la séparation de l'azotate d'ammoniaque dissous en acide azotique dissous et ammoniaque dissoute absorberait, pour $2\,AzO^3\,AzH^4$............. —24,9.

Enfin, l'union de cet acide azotique avec l'oxyde d'argentammonium précédent dégagerait, d'après ce qui vient d'être établi............................ +26,5.

La somme des effets accomplis, postérieurement au déplacement de l'oxyde d'argent par l'alcali, représente

$$+10,4-24,9+26,5=+12,0 \text{ ou } 6,0\times 2,$$

c'est-à-dire le même chiffre indiqué plus haut (p. 59).

Cette concordance constitue une vérification exacte de la chaleur dégagée par la dissolution directe de l'oxyde d'argent dans une dissolution ammoniacale. Elle démontre que cette quantité de chaleur est la même, soit avec l'oxyde d'argent pur et libre et l'ammoniaque en excès; soit avec l'azotate d'argent et l'ammoniaque, employée dans la proportion exacte de $4\,AzH^3$, pour Ag^2O dégagé immédiatement de sa combinaison.

C'est là une vérification utile, et même indispensable, pour établir l'existence d'un seul et même oxyde ammoniacal dans les deux systèmes; identité qui n'était pas évidente *a priori*, en raison de la présence d'un excès d'ammoniaque dans l'un d'eux.

Examinons maintenant le sel qui renferme cet oxyde complexe, ou si l'on aime mieux le radical ammoniargentique.

Rappelons que, pour l'azotate d'argentammonium cristallisé, sa dissolution dans l'eau, rapportée à la formule

$AzO^3[AzH^3(AzH^3Ag)] + 4^{lit}$ eau, à 15°, absorbe.... $-8^{Cal},96$
dans 2^{lit} » .... $-8^{Cal},58$

Il en résulte

$Az^2 + O^3 + H^6 + Ag$
= sel solide...... $+87^{Cal},15$; sel dissous...... $+78^{Cal},45$
AzO^3Ag solide $+ 2AzH^3$ gaz.................... $+34^{Cal}$

Le caractère explosif de l'azotate d'argentammonium résulte immédiatement de ces valeurs; car la réaction

$AzO^3Ag, 2AzH^3$ sol. $= 3H^2O$ liq. $+ 3Az + Ag$, dég. $+119^{Cal},85$
l'eau supposée gazeuse........................ $+87^{Cal},15$

valeur égale en fait à la chaleur initiale de formation du sel.

Le caractère explosif de l'oxyde même peut être également établi, du moins pour l'oxyde dissous; la décomposition de ce dernier dégageant $+10,6$; car la réaction

$$3(Ag^2O, 4AzH^3) \text{ dissous} = 3Ag^2 + Az^2 + 3H^2O + 6AzH^3 \text{ diss.},$$

dégage

$$-[3(7,0 + 84 + 10,4) = 301,4] + 333 = +30^{Cal},8.$$

La décomposition de cet oxyde, même dissous, est donc exothermique, mais le chiffre relatif à une seule molécule, soit $+10,6$, est peu considérable.

Cette étude peut être regardée comme le type de l'étude thermochimique de celle des sels et autres composés dérivés des ammoniures métalliques.

NOUVELLES RECHERCHES SUR L'ARGON ET SES COMBINAISONS;

PAR M. BERTHELOT.

Voici de nouvelles recherches sur l'argon et ses combinaisons. Que les combinaisons chimiques de cet élément existent dans la nature, c'est ce qui ne saurait être mis en doute, en raison de l'existence de divers minéraux qui dégagent ces gaz sous l'influence des acides. L'absorption de l'argon par la benzine et par le sulfure de carbone, soumis à l'influence de l'effluve électrique, sous les conditions spéciales que j'ai décrites dans ce Recueil même (1), engendre des composés solides, stables à froid, et dont la décomposition pyrogénée reproduit l'argon lui-même, ainsi que je l'ai démontré par des expériences très précises. Cependant il m'a paru utile de poursuivre cette démonstration sur des exemples plus nombreux et de tâcher de préciser encore davantage le caractère des *argonures*, c'est-à-dire des dérivés des composés hydrocarbonés. Ces dérivés d'ailleurs sont obtenus par les mêmes procédés qui donnent lieu à la combinaison électrique de l'azote avec les principes organiques les plus divers (ce *Recueil,* 7e série, t. XVI, p. 1-102).

Les expériences que je vais décrire ont été exécutées avec un nouvel échantillon d'argon, que M. Ramsay a eu la grande obligeance de me donner : je dois d'abord lui en adresser mes remercîments.

Cet échantillon était contenu dans une bouteille de verre bien close : il occupait 690^{cc} à la température et à la pression ordinaires; soit 650^{cc} réduit à l'état sec, à 0° et 760^{mm}. Malheureusement, il était loin d'être pur.

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. VII, p. 5; 1896.

En effet, il contenait 30 pour 100 d'azote (exempt d'oxygène); ainsi que je l'ai reconnu dans trois essais.

Dans les deux premiers l'azote a été absorbé en le combinant avec l'oxygène, en présence de la potasse concentrée, sous l'influence d'une série de fortes étincelles électriques. La réaction a duré une première fois quinze heures, en donnant lieu à une absorption de 30 centièmes du mélange initial.

Une seconde fois, on a opéré pendant vingt-quatre heures, avec absorption de 30,6 centièmes.

Le troisième essai a été exécuté en faisant agir l'effluve sur un mélange gazeux d'argon et d'éther glycolique (pseudoxyde d'éthylène), l'un des meilleurs absorbants de l'azote : cet essai a donné lieu à une absorption de 29,5 centièmes.

En définitive, j'ai disposé de 455^{cc} d'argon pur.

La nécessité de purifier ainsi l'argon de son mélange avec l'azote a rendu mon travail très pénible, mon outillage ne me permettant pas d'opérer à la fois sur plus de 100^{cc} à 120^{cc} du mélange dont je disposais, additionné d'oxygène dans la proportion convenable (2^{vol} pour 1^{vol} d'azote), soit en tout 200^{cc} environ. Chaque opération a été exécutée dans une grande éprouvette sur le mercure, avec le dispositif que j'ai déjà employé et décrit bien des fois ([1]). Elle a duré de quinze à vingt-quatre heures, avec un courant continu d'étincelles multiples, fournies par une bobine d'induction, alimentée par six accumulateurs (12^{volts},6), et réglé par un interrupteur vibrant, fournissant plusieurs centaines d'étincelles par seconde.

En raison de ces difficultés, je n'ai pas poussé mes essais aussi loin que je l'avais projeté d'abord. Cependant les faits que j'ai observés ajoutent un certain nombre de points à nos connaissances sur les propriétés de l'argon et

---

([1]) Ce Recueil, 5e série, t. XII, p. 467; 1877.

sur les actions de l'effluve : j'ajouterai qu'ils ont été obtenus en dehors de toute opinion théorique préconçue. Je les présenterai dans l'ordre suivant :

Essais relatifs à l'action de l'argon sur divers composés organiques, sous l'influence de l'effluve électrique;

Essais spéciaux sur la benzine;

Essais sur les radicaux mercuriels composés;

Essais spéciaux sur le sulfure de carbone.

J'ai également opéré avec l'électricité agissant par sa seule tension, d'une façon continue, c'est-à-dire par le potentiel de deux cents éléments Leclanché, développant une tension de 200 volts environ, maintenue sans interruption pendant trois mois.

Je poursuis maintenant ces essais en ce qui touche l'action de l'argon sur les métaux et spécialement sur les métaux renfermés dans les minéraux dont M. Ramsay a réussi à extraire l'argon et l'hélium. Mais cet ordre d'expériences exige des appareils disposés autrement : j'y reviendrai. J'exposerai donc aujourd'hui seulement les expériences relatives aux composés hydrocarbonés.

Donnons d'abord quelques détails sur la marche et le dispositif des expériences. Après avoir soumis à une nouvelle vérification mes travaux relatifs à la benzine et au sulfure de carbone (*Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. VII, p. 5; 1896), vérification rapportée plus loin, j'ai mis en œuvre des composés carbonés choisis dans les diverses séries fondamentales. Les expériences ont été faites avec mes tubes à effluve, de différentes dimensions, décrits et figurés précédemment [1]. On a opéré, sous la pression atmosphérique et vers la température de 20° :

1° Sur les mélanges d'argon avec les gaz, ou corps gazéifiables à la température ordinaire;

2° Sur l'argon mis en présence de liquides, offrant une tension de vapeur suffisante.

---

(1) Ce Recueil, 7e série, t. VII, p. 8.

Quant aux corps solides, ou doués d'une très faible tension, leur réaction sur l'azote se fait beaucoup moins bien, comme je l'ai dit ailleurs, et je n'ai cru utile cette fois de les mettre en jeu que dans des cas exceptionnels.

J'opère sur un volume d'argon compris entre 5^{cc} et 10^{cc}, mesuré à $\frac{1}{20}$ de centimètre cube, et, dans certains cas, à $\frac{1}{50}$, dans des tubes dont j'ai décrit ailleurs le dispositif et le mode très précis de graduation ([1]). J'ajouterai qu'il n'est pas utile de dépasser ces volumes dans les tubes à effluve, en raison de la faible capacité de l'espace annulaire où s'opère l'action, laquelle a lieu sans étincelles, par propagation diélectrique, c'est-à-dire décharge moléculaire à travers les gaz contenus entre deux tubes distants de $0^{mm},5$ à $0^{mm},2$ au plus.

Les gaz sont mesurés d'abord sur le mercure dans les tubes gradués, à une température et une pression exactement connues, et les gaz étant bien secs. Puis on les transvase dans le tube destiné aux expériences d'effluve, muni à sa surface externe d'une large spirale de platine ou d'aluminium. On introduit ensuite dans celui-ci le tube intérieur, concentrique, tube qui se termine au dehors en forme de siphon renversé, et qui est rempli avec de l'acide sulfurique au dixième. Le tout est transporté de la grande cuve à mercure sur une petite cuve de porcelaine remplie de mercure que l'on immerge dans la grande cuve, afin d'y disposer le système des tubes concentriques; puis on la retire pleine de mercure et on la met en place.

On met alors la spirale de platine ou d'aluminium en rapport avec l'un des pôles de la bobine d'induction; l'autre pôle communiquant avec l'acide sulfurique.

La rapidité des effets dépend à la fois de l'épaisseur de l'espace annulaire, de la surface des tubes à effluve et de la tension électrique. On doit éviter les tensions trop

([1]) Ce Recueil, 6e série, t. XIV, p. 279.

fortes, les pluies de feu notables et les échauffements correspondants, qui détruisent les composés peu stables. Quand on fait réagir un liquide, son volume doit demeurer, en général, voisin de 1 à 2 dixièmes de centimètre cube au plus : ce qui représente d'ailleurs un poids équivalent considérable par rapport à celui de l'argon gazeux, tout en maintenant négligeable l'action dissolvante que ce liquide serait susceptible d'exercer sur l'argon. D'après des essais qui seront relatés plus loin la solubilité de l'argon dans les dissolvants est un peu plus forte que celle de l'azote, c'est-à-dire très faible.

Ces liquides se transforment d'ailleurs, pour la plupart, en dérivés solides polymérisés, dans le cours de l'expérience même, ce qui annule toute action dissolvante définitive.

La bobine Ruhmkorff employée pour développer l'effluve est celle de 40^{cm} de longueur, avec bouteille de Leyde extérieure; elle est alimentée par trois ou six accumulateurs ($6^{volts},3$ à $12^{volts},6$). La distance limite des étincelles extérieures fournies par la bobine, dans les conditions même de son emploi (plusieurs centaines d'étincelles par seconde), est réglée à 6^{mm} ou 8^{mm}.

Il est clair que la bobine peut fournir des étincelles beaucoup plus fortes, mais à la condition de réduire le nombre des interruptions à dix ou quinze par seconde; ce qui fournit dans les expériences présentes des résultats moins avantageux.

J'ajouterai que la technique de ce genre d'expériences est délicate et demande à être étudiée à l'avance sur l'azote, les réactions variant avec les tensions électriques, la température développée et diverses autres circonstances.

Les expériences exécutées d'abord avec l'argon purifié par l'action de l'oxygène, comme il a été dit, ont été répétées toutes avec cet argon purifié, puis ayant subi ultérieurement l'action simultanée de l'effluve et d'un premier composé organique; ce qui l'aurait débarrassé

des dernières traces d'azote, à supposer qu'il en restât encore.

I. Essais relatifs à l'action de l'argon sur divers composés organiques.

L'expérience conduit à partager les composés hydrocarbonés, avec lesquels j'ai opéré, en trois groupes :

Série grasse ou saturée;

Série benzénique;

Séries cycliques diverses.

Les radicaux mercuriels seront étudiés dans un Chapitre à part.

Je commencerai par la série grasse, dont les résultats négatifs ne feront que mieux ressortir les résultats positifs obtenus avec la série benzénique.

Dans ce cas, comme dans les autres, aussitôt après la réaction de l'effluve terminée, on reporte le système sur la grande cuve à mercure, on enlève la petite cuve. On retire d'abord avec précaution le tube en forme de siphon, en détachant à l'aide de frictions douces les bulles de gaz qui pourraient y rester adhérentes. Au besoin, on fait reposer ce tube dans une grande éprouvette sur le mercure, sans le laisser à aucun moment au contact de l'air, ce qui permet de vérifier très exactement cette absence de bulles adhérentes. Elle peut être établie d'ailleurs par des contre-épreuves, reposant sur la mesure exacte des gaz dans les cas où la substance organique est polymérisée, sans avoir absorbé l'argon, comme il arrive avec les corps de la série grasse.

Le tube siphon une fois extrait, le gaz resté au sein du tube enveloppant est transvasé dans une éprouvette un peu large sur le mercure, avec les précautions convenables pour n'en laisser aucune trace dans le tube. De là, on le transvase une seconde fois dans un tube gradué et l'on mesure très exactement le gaz restant.

Comme ce gaz contient parfois de l'hydrogène, de l'oxyde

de carbone et autres fluides combustibles, il est indispensable d'en compléter l'analyse par combustion. A cet effet l'on y ajoute un volume connu d'oxygène pur et l'on transvase dans un eudiomètre. S'il ne brûle pas, on ajoute un peu de mélange tonnant exactement mesuré. On fait détoner dans l'eudiomètre. Cela fait, on ramène le mélange restant dans un tube gradué, on le mesure, on le dessèche, puis on absorbe l'acide carbonique et l'excès d'oxygène, en les mesurant, par différence, avec les précautions convenables; on mesure enfin le résidu, qui est constitué par l'argon non combiné, résidu égal au volume initial dans le cas de la série grasse, mais inférieur dans le cas de la série benzénique, ainsi qu'il va être dit.

A. — Série grasse.

1. *Éthylène,* C^2H^4, *et argon, à volumes égaux, vingt-quatre heures.*

Le mélange a diminué de volume, tout en restant supérieur à celui de l'argon. L'analyse eudiométrique a montré qu'il s'était produit de l'hydrogène, mélangé avec une petite quantité de formène [ou d'éthane équivalent (1)].

Gaz primitif (volume réduit).

Éthylène	100 vol
Argon	106

Gaz final (volume réduit).

Hydrogène	43
Formène, CH^4	4
Argon	106

On pourrait également calculer les résultats en admet-

(1) On sait que le formène CH^4, ou l'éthane mélangé avec son volume d'hydrogène, $C^2H^6 + H^2$, fournissent exactement les mêmes résultats dans l'analyse eudiométrique par combustion.

tant

Hydrogène	45^{vol}
Éthane, C^2H^6	2^{vol}

remarque qui s'applique également aux mélanges suivants. Mais cela ne change rien au volume de l'argon.

Ainsi, l'absorption d'argon a été trouvée exactement nulle avec l'éthylène.

Au cours de l'expérience précédente, exécutée sous la pression atmosphérique, il n'apparaît pas de luminescence visible en plein jour. La nuit, on aperçoit une lueur jaune le soir, puis bleuâtre, où le spectroscope à vision directe ne distingue pas de raies nettes.

Ces divers résultats, la mesure du volume surtout, peuvent être regardés comme un contrôle de la précision des méthodes de mesure employées. Les conclusions obtenues avec l'éthylène sont confirmées en outre par les expériences très exactes qui vont suivre sur les autres corps de la série grasse.

2. *Éther glycolique,* C^2H^4O, *et argon, vingt heures.* Il s'est produit de l'hydrogène et du formène.

L'éther glycolique ou pseudoxyde d'éthylène est, on le sait, gazeux à la température de 20°. C'est l'un des meilleurs absorbants de l'azote.

Gaz primitif (volume réduit).

	vol
Éther glycolique	130
Argon	100

Gaz final.

Hydrogène	26
Formène	2,4
Argon	100

Absorption de l'argon, nulle. Pas de luminescence diurne.

Éther glycolique + argon. On a cru devoir répéter l'essai précédent, en augmentant le volume du gaz carboné.

Gaz primitif,

Éther glycolique	500 vol
Argon	100

Gaz final.

Hydrogène	125
Formène	9,3
Oxyde de carbone	4,6
Argon	500

Absorption de l'argon, nulle. Pas de luminescence diurne.

Voici maintenant une expérience faite avec un isomère de l'éther glycolique, l'aldéhyde :

3. *Aldéhyde gazeux,* C^2H^4O, et *argon, vingt-trois heures.*

Gaz primitif.

Aldéhyde gazeux	167 vol
Argon	100

Gaz final.

Hydrogène	78
Oxyde de carbone	20
Formène	7
Argon	100

Absorption de l'argon, nulle. Pas de luminescence diurne.

4. *Acétone,* C^3H^6O, et *argon.*

Gaz produits.

On absorbe d'abord l'excès de vapeur par SO^4H^2 concentré.

Hydrogène produit	120 vol
Oxyde de carbone	1,5
Formène	13
Argon	100

Absorption de l'argon, nulle. Pas de luminescence diurne.

5. *Amylène,* C^5H^{10} liquide, avec forte tension de vapeur et *argon.*

Gaz produits : hydrogène et carbures (on les a brûlés par l'oxygène dans l'eudiomètre; puis on a absorbé l'acide carbonique et l'excès d'oxygène).

Absorption de l'argon, nulle. Pas de luminescence diurne.

6. *Éther de pétrole.* Carbures C^nH^{2n+2} très volatils et *argon; vingt-quatre heures.*

Absorption de l'argon, nulle. Pas de luminescence diurne.

Voici maintenant quelques composés azotés :

7. *Propionitrile,* C^3H^5Az liquide, et *argon* 100^{vol}.

Gaz final :

Hydrogène	43
Oxyde de carbone	3
Formène	34
Argon	100

Absorption de l'argon nulle (en admettant qu'il n'y ait pas eu dégagement d'azote). Pas de luminescence diurne.

8. *Sulfocyanure d'allyle,* C^4H^5AzS liquide et *argon.* Absorption nulle. Pas de luminescence diurne.

9. *Amylamine,* $C^5H^{13}Az$ liquide et *argon* 100^{vol}.

Il s'est développé une odeur de pipéridine.

Gaz final :

Hydrogène	224
Formène	24
Azote	15
Argon	100

Cette fois, il y a eu dégagement d'azote.

Le volume de cet azote a été déterminé en l'absorbant par l'oxygène, en présence de la potasse et avec le concours d'une longue série d'étincelles électriques.

Ainsi, dans ce cas comme dans les précédents, l'absorption d'argon a été nulle. Pas de luminescence diurne.

B. — Série benzénique.

La marche des expériences et des analyses est exactement la même. Toutes, par opposition à celle de la série grasse, ont donné une absorption d'argon plus ou moins sensible la bobine étant alimentée par des tensions de 6 à 12 volts.

Le contraste n'est pas moins frappant au point de vue de la luminescence et de l'analyse spectrale. En effet, on voit apparaître le jour, *seulement au bout de plusieurs heures*, c'est-à-dire *par suite du développement d'une réaction lente et progressive* entre l'argon et la vapeur organique, une luminescence continue spéciale, verte, plus ou moins intense, indépendante d'ailleurs de la pluie de feu, qu'il vaut mieux éviter.

Cette luminescence se développe dans les gaz *sous la pression atmosphérique et sans recourir à des tensions plus fortes que celles que je viens de définir*. Elle est *visible en plein jour*, dans presque tous les cas.

Le spectroscope à vision directe y distingue les raies de l'argon, du mercure, du carbone et de l'hydrogène : le tout conformément à mes observations publiées il y a trois ans, sur la benzine (¹), et que j'ai reproduites dans les essais actuels sans difficultés.

Voici le détail de ces nouveaux essais, tous exécutés en présence de l'argon.

1. *Benzine*, C^6H^6.

Le détail en sera donné dans la IIIe Partie du présent Mémoire. Bornons-nous à rappeler que, dans les analyses, il est nécessaire d'éliminer à la fin, par combustion eudiométrique, la vapeur de benzine en excès.

Le volume d'argon absorbé a été trouvé, en faisant varier les conditions de durée, de tension, de masse relative, etc., dans différents essais, égal à 8 centièmes, à 7;

(¹) Ce Recueil, 6e série, t. VII, p. 16-19; 1896.

à 5; à 3 centièmes, du volume initial de ce gaz, etc., suivant les circonstances; résultats du même ordre de grandeur que mes précédents (*Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. VII, p. 24).

2. *Toluène*, C^7H^8.

Luminescence diurne verte très nette, pareille à celle de la benzine, avec le même spectre; quoique plus faible, surtout au début.

Absorption de l'argon : 2 à 3 centièmes après quelques heures.

3. *Cymol*, $C^{10}H^{14}$.

Luminescence diurne verte, faible. Absorption de l'argon : 6 centièmes.

4. *Térébenthène* récemment rectifié, $C^{10}H^{16}$.

Luminescence d'abord blanchâtre, puis verdâtre faible, au moment du crépuscule, moment où la lumière du jour est assez affaiblie pour rendre plus manifeste la luminescence. Spectre correspondant.

Le volume de l'hydrogène dégagé est faible.

Absorption de l'argon : 2 centièmes.

5. *Éther méthylphénique* (anisol), C^7H^8O.

La luminescence diurne verte apparaît au bout d'une heure, très belle, quoique plus faible qu'avec la benzine. Même spectre.

Absorption de l'argon : 5 centièmes au bout de vingt-quatre heures.

6. *Phénol*, C^6H^6O cristallisé.

Lueur verte très faible, visible au crépuscule.

Absorption de l'argon : 2 à 3 centièmes.

L'expérience a été répétée deux fois, afin de s'assurer de la réalité de l'absorption, qui avait paru faible.

7. *Aldéhyde benzoïque,* C^7H^6O.

Mêmes observations.
Absorption d'argon : 1 à 2 centièmes.

8. *Aniline,* C^6H^7Az.

Luminescence verte, plus faible qu'avec la benzine.
Absorption d'argon : 1 centième ([1]).

9. *Sulfocyanure de phényle,* C^7H^5AzS.

Luminescence faible, mais réelle.
Absorption de l'argon, 2 centièmes.

10. *Benzonitrile,* C^7H^5Az.

Très belle luminescence verte, se produisant rapidement. Spectre bien accusé avec le spectroscope à vision directe. Absorption de l'argon : 5,3 centièmes.

On voit que la benzine et ses dérivés développent avec l'argon la luminescence diurne caractéristique, avec une intensité d'autant plus grande que leur tension de vapeur est plus considérable. Le phénomène est à peine marqué avec le phénol, l'aldéhyde benzoïque et le sulfocyanure de phényle; un peu plus, avec le cymol et l'aniline; mais il est surtout éclatant avec la benzine, le toluène, le benzonitrile et l'anisol.

Cette luminescence est corrélative d'une absorption d'argon, surtout nette avec les corps les plus volatils.

Le contraste de ces résultats avec ceux que fournit la série grasse montre qu'il s'agit d'un composé particulier, propre à la série benzénique, c'est-à-dire d'un *phénylemercurargon,* doué d'une faible tension, et limité dans sa formation, à la fois par la tension de vapeur, propre au composé phénylique qui le fournit, et par des conditions complexes de stabilité propre et de dissociation.

([1]) En admettant qu'il n'y ait pas eu d'azote dégagé.

On remarquera que les composés de la série grasse et ceux de la série benzénique ont été comparés en deux groupes parallèles, répondant aux mêmes fonctions :

Carbures.

Éthylène. Amylène.	Benzine. Toluène. Cymol.
Hydrures forméniques.	Térébenthène.

Dérivés alcooliques.

Éther glycolique.	Phénol. Anisol.
Sulfocyanure d'allyle.	Sulfocyanure de phényle.

Aldéhydes.

Aldéhyde éthylique.	Aldéhyde benzoïque.
Acétone.	

Alcalis.

Amylamine.	Aniline.

Nitriles.

Nitrile propionique.	Nitrile benzoïque.

J'y joindrai plus loin les radicaux mercuriels, qui donnent des résultats semblables.

Le contraste entre les résultats fournis par les deux séries grasse et benzénique est manifeste, tant comme absorption, laquelle résulte de mesures délicates, que comme luminescence, caractère qualitatif qui frappe tous les yeux, surtout avec les corps suffisamment volatils.

Il y a là une évidence, indépendante de toute mesure et facile à montrer dans un enseignement public.

Venons à la troisième série d'essais.

C. — Composés cycliques divers.

1. *Furfurol,* $C^5H^4O^2$.

Absorption d'argon incertaine.

Lueur visible à l'heure du crépuscule, avec un spectre spécial, perceptible au spectroscope à vision directe.

2. *Thiophène,* C^4H^4S.

Absorption d'argon atteignant 3 centièmes et 2,5 (deux essais).

Lueur verdâtre visible la nuit, avec spectre spécial perceptible au spectroscope à vision directe.

3. *Pyrrol,* C^4H^5Az.

Absorption incertaine. Lueur faible.

4. *Pyridine,* C^5H^5Az.

Absorption d'argon, 2 centièmes (2 essais).

Luminescence notable au crépuscule, avec spectre spécial.

Ces résultats paraissent les indices d'une formation, moins marquée à la vérité, de composés analogues au dérivé phénylique.

II. — Essais relatifs à l'action de l'argon sur la benzine.

Je me suis proposé de rechercher à quel moment l'absorption de l'argon avait lieu :

Si c'était en présence de la benzine liquide;

Ou bien au moment où sa polymérisation devenait totale;

Ou bien plus tard encore, c'est-à-dire en présence du polymère déjà formé.

J'ai recherché également si la luminescence persistait en présence d'un grand excès de benzine, ou d'une réaction longtemps continuée;

Enfin si le polymère formé avec absorption d'argon pouvait régénérer le composé lumineux, après que le système avait cessé de devenir lumineux immédiatement par l'effluve; l'action de celle-ci ayant été interrompue pendant un temps plus ou moins long, sans que l'état du système ait subi aucun autre changement.

Dans tous les cas, les dosages d'argon ont été faits en détruisant d'abord la vapeur de benzine et autres corps carbonés par détonation eudiométrique, etc., conformément à ce qui a été dit plus haut.

1. Argon, benzine liquide prise sous un volume égal au dixième du volume de l'argon gazeux, c'est-à-dire en excès.

La luminescence spécifique apparaît au bout de deux heures, la benzine liquide subsistant en quelque dose, quoique en grande partie détruite.

Après destruction de sa vapeur par détonation, on a trouvé que l'absorption de l'argon s'était élevée à 3 centièmes.

2. On a ajouté quelques gouttes de benzine à l'argon non absorbé et l'on a prolongé trente-six heures l'action de l'effluve.

Luminescence continue;

Absorption nouvelle, 4 centièmes.

En poursuivant encore dix-sept heures, sans aucune addition de benzine, l'absorption ne s'est accrue que de 1 centième. Soit, en tout, 9 centièmes.

On voit que l'absorption est devenue manifeste, en même temps que la luminescence, et qu'elle s'est arrêtée vers une certaine limite, qui semble dépendre surtout du rapport entre l'argon et la tension de vapeur du mercure et du phénylemercurargon, c'est-à-dire de la tension de dissociation de ce dernier composé.

3. Dans un autre essai, la luminescence étant déjà nette pour une absorption de 5 centièmes d'argon, la limite s'est arrêtée vers 7 centièmes; dans un autre, vers 8 centièmes. Ces limites paraissaient liées d'ailleurs avec la tension électrique de l'effluve dans l'espace annulaire.

La température développée dans cet espace joue certainement un rôle. Quand elle est trop élevée, le composé se détruit; ou, ce qui revient au même, ne se forme pas; ce dont je donnerai des exemples plus nets en parlant du sulfure de carbone.

4. Lorsque toute la benzine a été détruite, si l'on prolonge indéfiniment l'action électrique, la luminescence, au bout d'un temps très long, diminue et finit par disparaître, ainsi que je l'avais déjà signalé dans mon précédent Mémoire.

5. En opérant avec volumes égaux d'argon gazeux et de benzine liquide, c'est-à-dire avec un énorme excès de cette dernière, la luminescence n'a pas apparu au bout de vingt-deux heures : peut-être parce que l'excès de liquide a retenu le phénylemercurargon en dissolution.

L'absorption apparente d'argon s'élevait cependant à 14 centièmes, la majeure partie de la benzine étant polymérisée et changée en dérivé. Cette absorption était, en réalité, la somme de deux effets, l'absorption chimique et la dissolution simple.

Pour la contrôler, dans des essais approximatifs, j'ai mesuré la solubilité de l'argon, vers 19°, sous une pression de $0^m,749$, dans le sulfure de carbone et dans la benzine.

Le sulfure de carbone a dissous environ 6 centièmes de son volume d'argon ; la benzine, environ 18 centièmes.

Ces chiffres sont donnés seulement comme approximatifs. Ils indiqueraient, d'après des essais comparatifs, une solubilité de l'argon égale à une fois et demie à peu près celle de l'azote dans les mêmes dissolvants.

Sans les garantir d'une façon absolue, ils montrent que dans les expériences où l'on emploie $0^{cc},1$ à $0^{cc},2$ de benzine ou de sulfure de carbone liquides, mis en présence de 5^{cc} à 10^{cc} d'argon gazeux, l'action dissolvante proprement dite est négligeable.

6. La luminescence verte du phénylemercurargon cesse à l'instant même où l'on arrête le courant électrique. Si l'on opère au moment du crépuscule, après l'extinction l'œil continue à percevoir pendant une fraction de seconde une lueur violette, qui s'efface à son tour, en laissant seulement la teinte jaune permanente du dérivé polymérisé de la benzine, adhérent à la paroi du tube à effluve.

Si l'on rétablit alors le courant, la teinte verte reparaît aussitôt.

Mais, après huit heures d'arrêt, il faut quelques minutes, comme si le phénylemercurargon avait été réabsorbé par le corps polymère et exigeait quelque temps soit pour se reformer, soit pour se redégager. La lueur reparaît tantôt depuis le bas, où se trouve la surface du mercure; tantôt au contraire depuis la partie supérieure, qui en est éloignée de 20^{cm} à 25^{cm}, pour redescendre peu à peu.

Cette diversité montre que la réapparition de la lueur n'est pas liée avec le voisinage du mercure. Elle résulte sans doute de l'inégale épaisseur de la couche annulaire gazeuse, comprise entre les tubes de verre, et de la faculté plus ou moins grande, qui en résulte, pour le passage de la décharge sur un point, ou sur un autre.

7. J'avais conservé, sur une cuve à mercure, depuis trois ans, un échantillon d'argon, régénéré à cette époque par la décomposition de la combinaison qu'il avait formée d'abord avec le sulfure de carbone, puis mis en présence de la benzine et soumis à l'action de l'effluve, jusqu'à formation du phénylemercurargon luminescent; la benzine avait entièrement disparu lors de cette dernière expérience.

Aucun changement n'ayant été fait depuis, dans la disposition des appareils et des matières, tant gazeuses que transformées, il m'a paru intéressant de tenter, à l'époque présente, de reproduire la luminescence spécifique. Or il a fallu onze heures d'effluve pour la faire reparaître, avec sa lueur émeraude et ses raies spécifiques. On a arrêté alors l'action électrique pendant huit heures, puis recommencé : dix minutes ont suffi cette fois.

Il résulte de cette expérience que le phénylemercurargon, réabsorbé par le polymère benzénique, et peut-être décomposé à la longue spontanément, à la façon de l'ozone et de l'eau oxygénée, reparaît, lorsque ses éléments constituants sont soumis à une action prolongée de l'effluve.

III. — Essais relatifs à l'action de l'argon sur le sulfure de carbone.

1. Argon et sulfure de carbone liquide ($0^{cc},1$). *Tension du courant qui agit sur la bobine :* $6^{volts},3$. Vingt heures à 22°.

Absorption : 7 centièmes.

Le composé formé est solide, d'une couleur fauve, sans mélange charbonneux.

En opérant sur ce composé, comme je l'avais fait dans mes premiers essais, on a régénéré par l'action de la chaleur une petite quantité d'argon, reproduisant la luminescence verte avec la benzine, c'est-à-dire le phénylemercurargon caractéristique.

2. Un autre essai, opéré dans les mêmes conditions, au bout de six heures, a donné une absorption de 6 centièmes d'argon.

Pour exécuter les analyses des gaz, on suit la méthode que j'ai indiquée autrefois, laquelle consiste à absorber la vapeur de sulfure de carbone avec un fragment de potasse, imbibé préalablement d'alcool, puis on absorbe la vapeur d'alcool par l'acide sulfurique concentré. J'ai vérifié, par des essais synthétiques, qu'on retrouve exactement après ces essais un volume donné d'argon, mesuré avant d'avoir été saturé de sulfure de carbone.

Dans le cas où l'on a ajouté de l'hydrogène, ou bien un composé hydrocarboné, il convient, après l'action de l'acide sulfurique, de traiter le résidu par le mélange tonnant, additionné d'un peu d'oxygène, dans l'eudiomètre, etc.

3. Argon et sulfure de carbone. Expérience semblable, *la tension du courant qui agit sur la bobine étant de* $12^{volts},6$.

Il se produit une pluie de feu très apparente; vingt-quatre heures. Le composé formé est noirâtre et charbonneux. Absorption d'argon nulle.

4. Cette expérience avec forte tension a été répétée avec une dose plus notable de sulfure de carbone; elle a également donné lieu à une matière charbonneuse et à une absorption d'argon nulle.

5. L'argon non absorbé dans l'essai précédent a été de nouveau additionné de sulfure de carbone et soumis à l'action de l'effluve pendant quelques heures, *la tension du courant étant seulement de* 6^{volts},3. Le composé formé est jaune, non charbonneux. L'absorption d'argon a eu lieu, cette fois, comme dans l'essai 1; elle s'est élevée, pour la durée d'expérience actuelle, à 3 centièmes.

Ces observations mettent en évidence une circonstance que je n'avais pas aperçue dans mes anciens essais, à savoir la nécessité de ne pas opérer avec des tensions trop fortes et dans des conditions d'échauffement; surtout avec le sulfure de carbone.

Ce qui s'explique, le composé qui en dérive étant détruit par une température inférieure au rouge, comme il résulte des expériences où l'on opère la régénération de l'argon au moyen de ce composé.

Cependant, la combinaison de l'argon avec le sulfure de carbone ne s'effectue pas sous une tension trop faible : par exemple avec une différence de potentiel de 200 volts, maintenue pendant trois mois, d'après une expérience qui sera exposée plus loin.

La combinaison entre l'argon et le sulfure de carbone a donc lieu seulement entre deux limites de tension électrique.

Voici maintenant des expériences exécutées avec le sulfure de carbone mélangé d'hydrogène ou de corps hydrogénés.

6. Argon 100^{vol}; $H^2 = 175^{vol}$. CS^2 liquide.

Au bout de vingt-quatre heures, tout l'hydrogène a disparu. Absorption de l'argon : 10 centièmes.

J'ajouterai que le sulfure de carbone mêlé d'hydrogène

seulement absorbe ce gaz, aussi bien que l'azote, sous l'influence de l'effluve. J'y reviendrai.

7. Argon, avec $0^{cc},1$ d'un mélange de sulfure de carbone et de benzine liquides, à volumes égaux.

Absorption de l'argon : 9 centièmes.

Le produit, décomposé par la chaleur au rouge sombre, régénère divers gaz exempts d'argon ; ce que fait d'ailleurs également, comme je l'ai dit, le dérivé benzénique.

J'ai cherché à définir d'une façon plus précise la relation qui existe entre l'argon fixé et le sulfure de carbone transformé : pour y parvenir, j'ai opéré sur les deux corps corps gazeux mélangés, et conformément à la marche que j'ai suivie ailleurs pour étudier les fixations d'azote. J'ai agi comparativement avec l'hydrogène, l'azote, l'argon, tous en excès, mis en présence du sulfure de carbone entièrement vaporisé dans une atmosphère de ces gaz, sous une pression de $0^{m},750$, et à une température voisine de 20° à 22° : dans ces conditions on vaporise, dans 100^{vol} du gaz initial, 60^{vol} à 70^{vol} de sulfure de carbone gazeux.

J'ai trouvé ainsi les rapports suivants entre les volumes du gaz absorbé et du sulfure de carbone gazeux, combinés sous l'influence prolongée de l'effluve :

$$2CS^2 \text{ fixe } H^2,$$
$$4CS^2 \text{ fixe } Az^2,$$
$$34CS^2 \text{ fixe } (\text{Argon})^2.$$

Avec les systèmes liquides, le rapport de l'argon fixé à son volume total va plus loin, en raison de l'excès du sulfure de carbone.

Dans tous les cas, il se forme un composé solide, amorphe, de couleur fauve, polymérisé. Mais on ne saurait affirmer que ce composé ne soit pas constitué par un mélange d'un composé défini, avec un excès variable de sulfure polymérisé.

En un mot, deux actions développées par l'effluve se

poursuivent parallèlement : savoir une combinaison d'hydrogène, ou d'azote, ou d'argon, et une polymérisation (peut-être avec séparation de soufre) du sulfure de carbone.

Rien ne prouve que le second phénomène soit négligeable, ni même connexe avec la combinaison : pas plus que la formation de l'ozone ne l'est avec la formation de la vapeur nitreuse sous l'influence de l'effluve, aux dépens d'un mélange d'azote et d'oxygène, tel que l'air atmosphérique. Sans doute, ces deux dernières réactions sont simultanées avec les fortes tensions électriques; mais l'ozone se forme seul par des tensions plus faibles. Cette observation, que j'avais faite autrefois sur l'ozone ([1]), a été utilisée par l'industrie, dans ces derniers temps, pour produire de l'ozone exempt de composés nitriques.

La polymérisation, parfois accompagnée par la séparation partielle de l'un des éléments, constitue l'effet le plus général de l'action de l'effluve sur les composés organiques. J'en ai donné de nombreux exemples, dans mes études sur la fixation de l'azote, et cet effet apparaît seul pour les mélanges de l'argon avec les gaz et corps volatils de la série grasse; tandis que les deux phénomènes se manifestent à la fois, avec l'argon et les corps de la série benzénique.

Dans ce dernier cas, la limite de tension gazeuse à laquelle s'arrête la combinaison est de l'ordre de grandeur qui caractérise l'action de l'effluve pour des phénomènes analogues, tels que la formation de l'ozone aux dépens de l'oxygène, ou la formation des oxacides nitrogénés aux dépens de l'azote et de l'oxygène.

Je puis également citer, comme exemple de réactions simultanées, l'acétylène mélangé d'azote : l'acétylène se polymérise beaucoup plus rapidement qu'il ne fixe l'azote,

---

([1]) *Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 375. — *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XII, p. 442; 1877.

de telle sorte que sa combinaison proprement dite, quoique comparable en principe à celle que forme l'éthylène, se produit en proportion bien plus faible, ou plus exactement renferme une dose relative d'azote bien moins considérable.

La résistance que l'argon oppose à son entrée en combinaison permet à la transformation propre du sulfure de carbone de se poursuivre plus rapidement. Les réactions pyrogénées et les réactions d'oxydation, dans les études de Chimie ordinaire, présentent un grand nombre de phénomènes complexes de cette nature, régis par les rapports variables de vitesse entre plusieurs réactions simultanées.

En tout cas, on remarquera la différence qui existe entre les fixations d'azote sur les composés organiques, sous l'influence de l'effluve électrique, — fixations qui ont lieu, au contraire, de préférence, c'est-à-dire plus abondamment, sur les corps de la série grasse, d'après mes expériences, — et les fixations d'argon, qui ont lieu au contraire de préférence sur les composés benzéniques.

Quelque chose d'analogue semble exister pour les combinaisons comparées de l'azote et de l'argon avec les métaux. Les métaux alcalins absorbent l'azote assez aisément, mais ne réagissent guère sur l'argon ; tandis que l'existence de certains minéraux, susceptibles de dégager de l'argon (ou de l'hélium), sous l'influence des acides ou de la chaleur seule, paraît établir l'existence réelle de certains composés, tels que des *argonures,* dérivés de métaux rares et de catégories spéciales.

Ces argonures fourniraient seulement de l'argon libre et de l'hydrogène sous l'influence des acides; au même titre et de la même façon que les antimoniures de zinc et analogues mettent à nu de l'hydrogène libre et de l'antimoine précipité. Ce qui arrive parce que l'antimoniure d'hydrogène se décompose aussitôt après sa formation et spontanément, en raison de son caractère fortement endothermique ($-86^{Cal},8$), attesté par mes mesures. Si cet

antimoniure d'hydrogène ne laissait pas déposer sur sa route, dans le cours même de son dégagement à la température ordinaire, un métal facile à voir et à reconnaître, l'existence même de la combinaison aurait été méconnue. La même considération paraît applicable à l'existènce de l'argonure d'hydrogène.

Ajoutons enfin que l'existence de semblables argonures, à la dose de quelques millièmes seulement, dans les minéraux qui dégagent de l'argon, concorde avec la difficulté d'obtenir les argonures hydrocarbonés, autrement qu'à l'état de petites quantités relatives. Les argonures métalliques naturels, dont l'existence ne paraît pas contestable, n'ont dû se former dans la nature que dans des conditions exceptionnelles, et comme les représentants peu stables de réactions complexes : les éléments de cet ordre contractant en général de préférence des combinaisons endothermiques et par voies indirectes.

RÉACTIONS DE L'ARGON ET DE L'AZOTE SUR LES RADICAUX MERCURIELS COMPOSÉS;

PAR M. BERTHELOT.

Les expériences précédentes, relatives à l'union de l'argon avec divers composés organiques soumis à l'action de l'effluve électrique, et spécialement la formation d'un composé complexe, doué d'une tension de vapeur sensible, et renfermant le groupement phénylé associé au mercure et à l'argon, m'ont conduit à examiner directement les réactions entre ce gaz et les radicaux diméthylmercure et diphénylmercure. J'ai étudié comparativement les réacteurs de l'azote.

1. Le *diméthylmercure* $(CH^3)^2Hg$ a été mis en présence

de l'*argon* et soumis à l'action de l'effluve électrique (6 volts alimentant la bobine; neuf heures de durée).

Le radical mercuriel s'est décomposé en formant de l'hydrogène, du formène (ou de l'éthane C^2H^6) et du mercure. Mais il n'a donné aucune luminescence spéciale, visible en plein jour, ou au jour tombant. On a observé seulement une lueur nocturne, qui se manifeste dans tous les cas de ce genre.

Une analyse exacte, avec mesure de volume, a constaté qu'aucune trace d'argon n'avait été absorbée dans ces conditions.

2. Le diméthylmercure a absorbé, au contraire, l'*azote* (6 volts alimentant la bobine; durée, vingt-deux heures). On a opéré sur $0^{gr},2576$ de diméthylmercure, contenu dans une très petite ampoule, à peu près entièrement remplie, et que l'on a écrasée aussitôt entre les deux tubes concentriques. A la fin de l'expérience :

Le composé C^2H^6Hg a fourni une certaine quantité de gaz dans les rapports suivants :

$$H^2 + \tfrac{1}{4}CH^4,$$

avec absorption de 0,22 Az^2.

La composition de la matière condensée était, dès lors, la suivante :

$$1\tfrac{3}{4}C + H^3 + 0{,}44\ Az, \qquad \text{c'est-à-dire} \qquad C^2H^{3,4}Az^{0,50}.$$

Ces rapports sont voisins de ceux que j'ai observés avec l'éthane, C^2H^6 [1], qui a fourni $C^2H^{3,96}Az^{0,535}$, soit un demi-atome d'azote fixé pour deux de carbone.

Le diméthylmercure se comporte donc comme tout autre composé organique et fixe pareillement l'azote, sous l'influence de l'effluve électrique.

3. Le *diphénylmercure* ne se prête que difficilement

(1) Ce Recueil, 7e série, t. XVI, p. 33.

aux expériences, en raison de son état solide, et surtout de son absence de tension appréciable de vapeur à la température ordinaire; car il bout, paraît-il, au-dessus de 300° sous la pression normale. Cependant j'ai essayé de le faire réagir sur l'argon. A cet effet, j'ai introduit quelques décigrammes du composé mercuriel cristallisé, dans le fond du tube à effluve; je l'ai fondu et promené sur la surface du tube pendant le refroidissement, de façon que la matière solide constituât une couche mince, sur une surface aussi étendue que possible.

L'argon, soumis à l'action de l'effluve (6 volts alimentant la bobine) dans ce tube, commence à manifester, au bout de deux heures, la luminescence verte. Elle est très manifeste au bout de trois heures; sans acquérir une grande intensité, sauf la nuit : ce qui répond à la petitesse de quantité de matière volatilisée par l'effluve et à l'action absorbante exercée sur la lumière par la couche blanche de diphénylmercure, interposée sur la surface intérieure du tube.

Au bout de vingt-trois heures, j'ai trouvé 5,1 centièmes du volume de l'argon absorbé.

J'ai répété l'expérience sur le résidu gazeux, avec un nouvel échantillon de diphénylmercure. Après dix-huit heures, j'ai trouvé une nouvelle absorption de 3,8 centièmes.

Ces résultats sont d'autant plus frappants que la réaction déterminée par l'effluve s'exerce entre le gaz et une matière solide, dont la surface de contact est extrêmement restreinte. Ils concordent avec tous ceux que j'ai observés précédemment. Ils montrent, de même, que la luminescence verte ne se produit pas avec les dérivés méthyliques, mais, au contraire, avec les dérivés phényliques, étant attribuable au concours du phényle, du mercure et de l'argon, tenus dans un certain équilibre de combinaison et de dissociation, sous l'influence de l'effluve électrique.

SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS DES PARATUNGSTATES;

PAR M. L.-A. HALLOPEAU.

INTRODUCTION.

De tous les acides minéraux l'acide tungstique est celui qui forme les combinaisons les plus nombreuses. A côté des tungstates neutres, il existe une grande quantité de tungstates acides, parmi lesquels les plus importants sont les paratungstates et les métatungstates.

La matière première de tous ces corps est l'hydrate tungstique TuO^3, H^2O, poudre jaune amorphe et insoluble, extraite par Scheele en 1781 du tungstate de chaux naturel, et décrite par Bergmann sous le nom d'*acide de la tungstène* (1). Cet acide tungstique, que l'on extrait maintenant industriellement du wolfram, se dissout dans les solutions bouillantes des carbonates alcalins; il se forme ainsi des tungstates neutres TuO^3, M^2O.

Les *paratungstates* s'obtiennent en ajoutant un acide minéral en léger excès aux dissolutions des tungstates neutres. Laurent (2), qui avait proposé la dénomination de *paratungstates*, leur attribuait la formule générale

$$12TuO^3, 5M^2O + nH^2O.$$

Lotz (3) et Scheibler (4) voulaient, au contraire, les représenter par la formule

$$7TuO^3, 3M^2O + nH^2O.$$

Quelques années plus tard, de Marignac, dans un tra-

(1) *Manuel du minéralogiste*, p. 36 et 105; 1784.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXI, p. 54; 1847.

(3) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XCI, p. 49, et *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XLIII, p. 246; 1855.

(4) *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXX, p. 204; t. LXXXIII, p. 273, et *Répertoire de Chimie pure*, juillet 1862, p. 254.

vail remarquable sur les tungstates, était conduit par les analyses les plus précises à attribuer aux paratungstates la formule de Laurent, tout en distinguant dans certains cas, à côté du type

$$12\,TuO^3, 5\,M^2O + n\,H^2O,$$

les types

$$7\,TuO^3,\ 3\,M^2O + n\,H^2O,$$
$$5\,TuO^3,\ 2\,M^2O + n\,H^2O,$$
$$8\,TuO^3,\ 3\,M^2O + n\,H^2O\ (^1).$$

Lorsqu'on fait bouillir les tungstates neutres en présence d'acide tungstique hydraté, ou lorsqu'on soumet les paratungstates à une ébullition très prolongée, de nouveaux sels acides prennent naissance. C'est Margueritte qui les observa le premier (²), et Laurent les nomma *métatungstates;* mais ils ne sont bien connus que depuis les travaux de Scheibler, confirmés ensuite par de Marignac. Depuis Scheibler, tous les savants s'accordent pour donner à ces corps la formule générale

$$4\,TuO^3,\ M^2O + n\,H^2O.$$

Laurent avait essayé d'établir une classification rationnelle des tungstates en faisant dériver chaque genre de sel acide d'un hydrate tungstique particulier. D'après Laurent, lorsqu'on décompose par les acides minéraux les différents tungstates, on obtiendrait des hydrates tungstiques distincts par leur composition et par leurs propriétés; chacun de ces hydrates conserverait le type du sel dont il dérive, de telle façon que, même après calcination, il tendrait à le reproduire, lorsqu'il rentre en combinaison avec une base. Malheureusement les faits expérimentaux sur lesquels Laurent s'appuyait pour fonder sa théorie furent reconnus inexacts, de sorte que son hypothèse ne fut pas admise par les savants de l'époque.

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3ᵉ série, t. LXIX, p. 5; 1863.

(²) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3ᵉ série, t. XVII, p. 475; 1846, et *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 3ᵉ série, t. VII, p. 222.

Pourtant, quelques années plus tard, Scheibler la confirmait en partie d'une façon éclatante en découvrant l'hydrate métatungstique, soluble et cristallisé, provenant de la décomposition du métatungstate de baryum par l'acide sulfurique, et susceptible de dissoudre les bases pour reproduire des métatungstates.

Après la découverte de l'hydrate métatungstique, il semble que l'on aurait dû supposer également l'existence d'nn hydrate paratungstique correspondant aux paratungstates, qui forment, à côté des métatungstates, le groupe de tungstates acides le plus important. Néanmoins de Marignac n'admit pas dans ces sels l'existence d'une modification particulière de l'acide tungstique, tout en faisant remarquer que l'impossibilité où l'on est de dissoudre le paratungstate d'ammonium dans un excès d'ammoniaque ne s'accorde pas bien avec l'idée que l'on se fait en général des relations entre les sels neutres et les sels acides.

C'est à l'étude de quelques propriétés des paratungstates, et principalement des paratungstates alcalins, qu'est consacré ee travail; les résultats de mes recherches seront exposés dans l'ordre suivant :

1° Sur quelques paratungstates doubles;

2° Sur quelques produits de réduction des paratungstates;

3° Sur les combinaisons zirconotungstiques;

4° Sur l'acide paratungstique.

J'emploierai, pour représenter la composition des paratungstates que j'ai étudiés, la formule de Laurent et de Marignac, adoptée en France depuis un grand nombre d'années; j'ai constaté que, dans tous les cas, cette formule permet d'exprimer très exactement les résultats de l'analyse.

Je ne dirai que quelques mots sur la préparation des paratungstates alcalins, qui sont le point de départ des combinaisons que j'ai obtenues. Le paratungstate de sodium se prépare avec la plus grande facilité, en dissolvant dans l'eau chaude le tungstate neutre de sodium

du commerce et versant peu à peu dans la liqueur de l'acide chlorhydrique. Chaque goutte d'acide détermine la production d'un précipité jaunâtre et floconneux d'acide tungstique, qui se redissout par l'agitation. On s'arrête lorsque la dissolution est devenue franchement acide au tournesol; le paratungstate de sodium se dépose par refroidissement en très beaux cristaux, qu'on doit purifier au moyen d'une nouvelle cristallisation. J'ai vérifié par de nombreuses analyses que la formule de ce corps est bien

$$12 TuO^3, 5 Na^2O + 28 H^2O.$$

La préparation du paratungstate de potassium est beaucoup plus difficile à cause de la moindre solubilité de ce sel, qui cristallise aussi beaucoup moins bien que le paratungstate de sodium. Il faut d'abord préparer du tungstate neutre de potassium en projetant petit à petit 500^{gr} d'acide tungstique en poudre dans une solution chaude renfermant 450^{gr} de carbonate de potassium. On traite cette dissolution de tungstate neutre de potassium par l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide, et le paratungstate de potassium cristallise par refroidissement. Après une nouvelle cristallisation, ce corps répond à la formule

$$12 TuO^3, 5 K^2O + 11 H^2O.$$

Le paratungstate d'ammonium s'obtient en dissolvant de l'acide tungstique en poudre dans de l'ammoniaque chaude et laissant refroidir la liqueur; si l'on a pris de l'acide tungstique bien exempt de potasse et de soude, le paratungstate se dépose immédiatement à l'état de pureté, et l'on peut l'employer sans le soumettre à une nouvelle cristallisation. Il a pour formule

$$12 TuO^3, 5 (AzH^4)^2O + 11 H^2O.$$

J'ai eu occasion également de préparer du paratungstate de lithium, que j'ai obtenu par une méthode identique à celle qui donne le paratungstate de potassium. Bien que ce corps se produise en cristaux très volumineux, sa pré-

paration présente des difficultés, par suite de son extrême solubilité et de sa grande déliquescence; pour séparer ces cristaux des eaux-mères, j'ai employé avantageusement l'entonnoir conique que M. Tassilly a récemment inventé pour essorer en vase clos les corps altérables à l'air (1).

Mes expériences ont été faites au laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne; j'adresse à M. Troost l'expression de ma très vive reconnaissance pour les encouragements de chaque jour, qu'il m'a donnés au cours de ce travail. J'exprime aussi mes meilleurs remercîments à M. Ditte, dont les précieux conseils m'ont décidé à entreprendre l'étude des bronzes de tungstène. Je remercie également MM. Ouvrard et Rigaut, qui m'ont donné en toutes circonstances les avis les plus bienveillants et le concours le plus affectueux.

CHAPITRE I.

SUR QUELQUES PARATUNGSTATES DOUBLES.

I. — Action de l'ammoniaque sur les paratungstates alcalins.

De Marignac (2) avait entrepris l'étude des paratungstates doubles de sodium et d'ammonium, déjà ébauchée par Lotz (3), dans l'espoir que l'analyse de ces sels pourrait permettre d'établir d'une façon certaine la constitution des paratungstates en général, puisque les bases devraient se partager par tiers ou par cinquièmes suivant que l'on adopte la formule de Lotz ou celle de Laurent. Plus tard, von Knorre (4), poursuivant ses recherches dans le même

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. XV, p. 274.
(2) *Loc. cit.*
(3) *Loc. cit.*
(4) *Deuts. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 819, et *Bull. Soc. chim.*, t. XLVI, p. 52.

but, fit connaître d'autres paratungstates doubles; enfin Gibbs ([1]) en signala aussi quelques-uns. Ces sels étaient presque tous obtenus par réaction entre un tungstate neutre ou acide de sodium et un sel ammoniacal.

J'ai constaté que l'action directe de l'ammoniaque sur les paratungstates alcalins donne des combinaisons cristallisées, qui sont des paratungstates doubles ([2]), ainsi que le prouvent les expériences suivantes :

Paratungstate ammoniaco-potassique. — L'addition d'un grand excès d'ammoniaque dans une dissolution concentrée de paratungstate de potassium détermine immédiatement la formation d'un précipité cristallisé. Ces cristaux, peu solubles à froid, se redissolvent facilement dans l'eau chaude, et la solution laisse déposer par refroidissement et concentration un sel répondant à la formule

$$12\,TuO^3, 5\left(\frac{1}{2}(AzH^4)^2O + \frac{1}{2}K^2O\right) + 11\,H^2O.$$

	Calculé.	Trouvé. I.	II.	III.	IV.	V.
$12\,TuO^3$....	83,18	83,29	83,19	83,13	»	»
$\frac{5}{2}(AzH^4)^2O$.	3,88	3,59	3,57	3,52	3,57	3,69
$\frac{5}{2}K^2O$.....	7,02	7,56	7,61	7,78	»	»
$11\,H^2O$.....	5,92	»	»	»	»	»
	100,00					

Ce sel perd 7 molécules d'eau à 100°, soit, pour deux expériences identiques 3,55 pour 100 (théorie 3,76).

Il se présente au microscope sous forme de lamelles rhomboïdales très minces, portant des modifications sur les angles et rappelant l'aspect des cristaux de paratungstate de potassium et de paratungstate d'ammonium prisma-

([1]) *Amer. Chem. Jour.*, t. VII, p. 236.

([2]) *Comptes rendus*, t. CXX, p. 1343, et t. CXXIII, p. 180.

tique; ces lamelles rhomboïdales agissent fortement sur la lumière polarisée et présentent des extinctions à 27° de l'axe d'allongement.

Ce corps résulte de l'union molécule à molécule des paratungstates d'ammonium et de potassium

$$12 TuO^3, 5(AzH^4)^2O + 11 H^2O,$$
$$12 TuO^3, 5K^2O + 11 H^2O,$$

qui cristallisent en prismes tricliniques et sont isomorphes.

Les deux tungstates acides doubles de potassium et d'ammonium, signalés l'un par Margueritte (1) et l'autre par Laurent (2), n'ont aucune analogie avec le précédent. Le composé que Margueritte désignait sous le nom de *bitungstate double de potasse et d'ammoniaque* avait pour formule

$$K^2O, 2TuO^3, (AzH^4)^2O, 2TuO^3 + 6H^2O.$$

Celui de Laurent présentait une composition encore plus complexe

$$13(12TuO^3, 5K^2O, H^2O + 36Aq)$$
$$+ 7[12TuO^3, 5(AzH^4)^2O, H^2O + 36Aq].$$

Du reste, Margueritte et Laurent n'ont indiqué ni le mode de préparation et les propriétés de ces tungstates acides, ni les résultats de leurs analyses.

Paratungstates ammoniaco-sodiques. — L'action de l'ammoniaque sur le paratungstate de sodium ne conduit pas au même résultat. En versant un grand excès d'ammoniaque dans une dissolution concentrée de paratungstate de sodium, on obtient encore immédiatement un abondant précipité cristallisé, se redissolvant facilement dans l'eau chaude; la solution donne par concentration un sel de

(1) *Loc. cit.*
(2) *Loc. cit.*

formule

$$12\,TuO^3, 4(AzH^4)^2O, Na^2O + 14\,H^2O.$$

	Calculé.	Trouvé. I.	II.	III.
$12\,TuO^3$	84,21	84,10	84,36	»
$4(AzH^4)^2O$	6,29	6,31	6,36	6,44
Na^2O	1,88	2,32	2,21	»
$14\,H^2O$	7,62	»	»	»
	100,00			

Ce sont des prismes rhomboïdaux, agissant faiblement sur la lumière polarisée et présentant des extinctions à 27° de l'axe d'allongement; ils perdent 12 molécules d'eau à 100°, soit 6,20 à 6,27 pour 100 (théorie 6,53).

Ce corps avait déjà été signalé par Gibbs, qui le préparait par l'action du phosphate d'ammonium sur le paratungstate de sodium en présence d'alcool.

En mélangeant deux dissolutions renfermant, l'une une molécule de tungstate neutre de sodium et l'autre deux molécules de chlorure d'ammonium, von Knorre avait obtenu un sel probablement identique, auquel il avait attribué la formule

$$12\,TuO^3, 4(AzH^4)^2O, Na^2O + 13\,H^2O.$$

Enfin les chiffres indiqués ci-dessus pour la composition du paratungstate ammoniaco-sodique que j'ai préparé se rapprochent beaucoup de ceux que de Marignac avait trouvés en analysant les cristaux de formule

$$12\,TuO^3, 5\left[\frac{3}{4}(AzH^4)^2O + \frac{1}{4}Na^2O\right] + 12\,H^2O.$$

Ces cristaux résultaient d'une double décomposition entre le paratungstate de sodium et le paratungstate d'ammonium, le premier étant en excès.

Lorsque l'on verse l'ammoniaque goutte à goutte dans le paratungstate de sodium, on constate que chaque goutte d'ammoniaque détermine un précipité, qui disparaît

d'abord par l'agitation. Si l'on arrête l'action de l'ammoniaque au moment où ce précipité ne disparaît plus qu'avec difficulté et si l'on abandonne la liqueur à elle-même, il s'y forme une combinaison cristallisée, qui se redissout dans l'eau chaude, comme la précédente. La concentration de la solution donne naissance à un nouveau sel de formule

$$12TuO^3, 3(AzH^4)^2O, 2Na^2O + 15H^2O.$$

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
$12TuO^3$......	83,50	83,26	83,39
$3(AzH^4)^2O$...	4,68	5,18	5,15
$2Na^2O$.......	3,72	3,42	3,45
$15H^2O$.......	8,10	»	»
	100,00		

Ce sel perd 12 molécules d'eau à 100°, soit 6,11 à 6,34 pour 100 (théorie 6,47); il a déjà été obtenu par de Marignac dans la cristallisation du mélange des paratungstates de sodium et d'ammonium. D'après de Marignac, il cristallise en prismes orthorhombiques; j'ai observé que ces cristaux agissent fortement sur la lumière polarisée, et que les extinctions ont lieu à 36° de l'axe d'allongement.

En mélangeant des dissolutions de tungstate neutre de sodium et de chlorure d'ammonium à molécules égales, von Knorre a préparé un corps qui est probablement identique lui aussi au sel que je viens de décrire; car il a la même composition centésimale. D'après von Knorre, la formule de ce composé serait

$$7TuO^3, 2(AzH^4)^2O, Na^2O + 9H^2O.$$

En redissolvant dans l'eau et faisant cristalliser la combinaison résultant de l'action de l'ammoniaque sur un excès de paratungstate de sodium, j'ai constaté une fois la production du tungstate acide

$$16TuO^3, 3(AzH^4)^2O, 3Na^2O + 22H^2O.$$

	Calculé.	Trouvé. I.	II.
$16TuO^3$......	83,42	83,26	83,44
$3(AzH^4)^2O$...	3,51	3,47	3,66
$3Na^2O$.......	4,17	3,40	3,30
$22H^2O$.......	8,90	»	»
	100,00		

Ce sont des cristaux prismatiques, agissant sur la lumière polarisée et présentant des extinctions à 35° de l'axe d'allongement; ils perdent 15 molécules d'eau à 100°, soit 6,05 pour 100 (théorie 6,06).

Par sa composition, ce sel se rapproche du tungstate acide d'ammonium

$$8TuO^3, 3(AzH^4)^2O + 8H^2O,$$

décrit par de Marignac, et des tungstates

$$8TuO^3, 3(AzH^4)^2O + 5H^2O,$$
$$8TuO^3, 3(AzH^4)^2O + 9H^2O,$$

signalés par Laurent. Comme le tungstate acide observé par de Marignac, le tungstate double que je viens d'indiquer n'a été obtenu que d'une façon accidentelle, et je n'ai pas pu le reproduire à volonté.

Il ne m'a pas été possible de préparer un sel double par l'action de l'ammoniaque en excès sur le paratungstate de lithium. Par redissolution dans l'eau du précipité produit dans cette réaction et par concentration de la solution, je n'ai obtenu qu'une abondante cristallisation de paratungstate d'ammonium.

Analyse. — L'analyse de ces sels ne présente aucune difficulté. La dissolution du paratungstate double est précipitée par le nitrate mercureux, suivant la méthode indiquée par Berzélius. On doit avoir soin, après l'addition du réactif, de faire bouillir la liqueur et de neutraliser par l'ammoniaque la plus grande partie de l'acide azotique

libre; il suffit pour cela d'ajouter l'ammoniaque goutte à goutte, en s'arrêtant au moment où le précipité prend une teinte noirâtre. Le tungstate mercureux, qui est complètement insoluble dans l'eau, est recueilli sur un filtre, et lavé avec de l'eau renfermant quelques gouttes de nitrate mercureux; en le calcinant on chasse le mercure, et l'acide tungstique reste comme résidu.

La liqueur filtrée renferme la base et l'excès de nitrate mercureux; elle est additionnée d'acide sulfurique et évaporée à sec. Par calcination du résidu en présence d'un peu de carbonate d'ammonium, on obtient le sulfate alcalin correspondant à la base.

Une autre portion de matière bien identique doit être employée au dosage de l'ammoniaque, que l'on détermine par distillation avec la potasse, suivant la méthode habituelle.

II. — Action des sulfates métalliques sur le paratungstate de potassium.

Dans son Travail sur les tungstates acides, von Knorre ([1]) décrit plusieurs paratungstates doubles, obtenus en faisant réagir par voie humide quelques sulfates métalliques sur le paratungstate de sodium; des sels analogues avaient été également obtenus par Lotz ([2]), au moyen de doubles décompositions entre le paratungstate d'ammonium et les sulfates de la série magnésienne.

J'ai constaté que les sulfates métalliques peuvent quelquefois réagir de la même façon sur le paratungstate de potassium; mais l'étude des produits de la réaction est beaucoup plus difficile que dans le cas des sels de sodium ou d'ammonium, à cause de la moindre solubilité du paratungstate de potassium. Il m'a été possible néanmoins

([1]) *Loc. cit.*
([2]) *Loc. cit.*

d'obtenir par cette méthode les paratungstates doubles suivants ([1]) :

Paratungstate de potassium et de magnésium. — Cette combinaison se prépare en mélangeant deux dissolutions renfermant des poids moléculaires égaux de paratungstate de potassium et de sulfate de magnésium. Par concentration le sel double se dépose. Il est presque insoluble dans l'eau froide; mais on peut le redissoudre dans l'eau chaude, ce qui permet de le purifier par une nouvelle cristallisation. Le produit ainsi obtenu répond à la formule

$$12TuO^3, 5\left(\frac{2}{3}K^2O + \frac{1}{3}MgO\right) + 24H^2O.$$

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
$12TuO^3$	77,42	77,28	76,86
$\frac{10}{3}K^2O$	8,71	9,04	8,92
$\frac{5}{3}MgO$	1,86	2,09	2,41
$24H^2O$	12,01	11,60	11,89
	100,00	100,01	100,08

Ce sont des cristaux qui, au microscope, ont l'aspect de prismes affectant parfois la forme de tables hexagonales; ils agissent énergiquement sur la lumière polarisée, et présentent des extinctions parallèles à la direction des axes. Ils perdent 17 molécules d'eau à 100°, soit 8,40 pour 100 (théorie 8,50).

Analyse. — On additionne la dissolution de ce sel de nitrate mercureux, pour séparer l'acide tungstique à l'état de tungstate mercureux insoluble. La liqueur filtrée, qui renferme la potasse et la magnésie avec un excès de nitrate mercureux, est évaporée au bain-marie dans une capsule en porcelaine; on transforme les nitrates en chlorures par addition d'acide chlorhydrique, et l'on calcine légèrement

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 620.

pour chasser l'excès d'acide. On reprend le résidu par un peu d'eau, additionnée d'oxyde rouge de mercure bien délayé et en quantité telle que son oxygène soit plus que suffisant pour transformer en magnésie tout le chlorure de magnésium; après une nouvelle évaporation au bain-marie, on couvre la capsule, et l'on chauffe peu à peu au rouge jusqu'au moment où l'excès d'oxyde de mercure commence à se volatiliser. On reprend par l'eau chaude; la magnésie et l'oxyde de mercure non décomposé restent insolubles, tandis que la potasse entre en dissolution à l'état de chlorure double de mercure et de potassium. La magnésie est recueillie sur un filtre, lavée avec un peu d'eau chaude, et calcinée. Cette méthode, due à Berzélius, est indiquée par Fresenius comme le meilleur procédé pour effectuer la séparation de la magnésie d'avec la potasse et la soude.

La liqueur filtrée, additionnée d'acide sulfurique, est évaporée à sec; on calcine et pèse le sulfate de potassium qui reste comme résidu. Ce sulfate de potassium renferme une très petite quantité de magnésie et de sulfate de magnésium; il faut le redissoudre dans l'eau, filtrer pour séparer une trace de magnésie, et précipiter la dissolution par le phosphate de sodium en présence d'ammoniaque. On transforme ainsi en phosphate ammoniaco-magnésien la magnésie qui était restée à l'état de sulfate dans le sulfate de potassium. Du poids de pyrophosphate de magnésium correspondant, on déduit les proportions relatives de sulfate de magnésium et de magnésie.

La quantité d'eau renfermée dans le sel double est déterminée à part par calcination sur une portion de matière bien identique à celle qui a servi au dosage de l'acide tungstique et des bases.

Paratungstate de potassium et de manganèse. — En mélangeant deux dissolutions renfermant des poids moléculaires égaux de paratungstate de potassium et de sulfate de manganèse, on obtient instantanément la formation d'un précipité blanc jaunâtre, en cristaux microscopiques

complètement insolubles dans l'eau. Après un lavage prolongé à l'eau chaude, ce sel répond à la formule

$$12TuO^3, 3K^2O, 2MnO + 16H^2O.$$

	Calculé.	Trouvé. I.	II.	III.
$12TuO^3$	79,63	79,58	79,72	80,09
$3K^2O$	8,07	7,79	»	»
$2MnO$	4,06	4,74	4,40	»
$16H^2O$	8,24	8,05	8,10	»
	100,00	100,16		

Ce sont des prismes rhomboïdaux incolores, présentant des modifications sur les arêtes, très réfringents, et agissant énergiquement sur la lumière polarisée. Ils perdent 10 molécules d'eau à 100°, soit 5,21 pour 100 (théorie 5,15).

Analyse. — Pour analyser ce sel, il faut l'attaquer dans un creuset de platine bien couvert par environ trois fois son poids de carbonate de sodium. Lorsqu'on redissout dans l'eau la masse fondue, tout le manganèse reste insoluble à l'état de carbonate mélangé d'oxyde. On recueille sur un filtre cette matière insoluble, on la lave à l'eau, puis on la transforme par calcination en oxyde salin de manganèse que l'on pèse.

L'acide tungstique et la potasse se dosent facilement dans la liqueur filtrée. Il suffit d'acidifier celle-ci avec de l'acide nitrique et d'y ajouter ensuite un excès de nitrate mercureux. Le tungstate mercureux est recueilli sur un filtre, lavé et transformé par calcination en acide tungstique, suivant la méthode ordinaire.

Après séparation du tungstate mercureux, la liqueur filtrée et les eaux de lavage sont additionnées de quelques gouttes d'acide sulfurique et évaporées à sec; on calcine légèrement en ne dépassant pas la température suffisante pour chasser l'excès de mercure. Le résidu de la calcination est repris par l'eau et la potasse est dosée dans la

liqueur au moyen du chlorure de platine; le procédé au formiate de sodium de MM. Corenwinder et Contamine est applicable dans ce cas et fournit de bons résultats.

Il se forme également une combinaison légèrement soluble dans l'eau lorsqu'on verse une dissolution de sulfate de zinc dans une dissolution de paratungstate de potassium; mais les cristaux de ce sel double sont toujours souillés par du paratungstate de potassium qui cristallise en même temps.

Par l'action du sulfate de cadmium sur le paratungstate de potassium, c'est un précipité amorphe et insoluble qui prend naissance. Il en est de même avec la plupart des autres sulfates métalliques; mais ces sels doubles insolubles sont le plus souvent mélangés d'acide tungstique, surtout lorsque la solution du sulfate est acide.

CHAPITRE II.

SUR QUELQUES PRODUITS DE RÉDUCTION DES PARATUNGSTATES (BRONZES DE TUNGSTÈNE).

I. — Action de l'hydrogène et de l'étain sur les paratungstates de potassium et de sodium.

Action de l'hydrogène. — En soumettant à l'action de l'hydrogène du tungstate acide de sodium chauffé au rouge, Wöhler avait obtenu des cristaux cubiques possédant l'éclat et la couleur de l'or métallique ([1]). Wöhler considérait cette combinaison comme un bitungstite de sodium $Na^2O, 2TuO^2$; mais, quelques années plus tard, Malaguti démontra que cette formule était inexacte et que le composé en question était ce qu'il appela un *tungstate de*

([1]) *Pogg. Ann.*, t. II, p. 350, et *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. XXIX, p. 46; 1825.

sodium et de tungstène, de formule

$$Na^2O, TuO^3 + TuO^2, TuO^3$$ (¹).

Par ce résultat, Malaguti prouvait qu'il existe des tungstates doubles formés par des combinaisons d'acide tungstique avec le bioxyde de tungstène et un alcali; on donna à ces *tungstates tungsto-alcalins* le nom de *bronzes de tungstène,* pour rappeler leurs couleurs éclatantes.

Peu de temps après les travaux de Malaguti, Laurent prépara par la méthode de Wöhler un produit de réduction du tungstate acide de potassium, qu'il obtenait en petites aiguilles d'un rouge violacé cuivreux très foncé, ressemblant à de l'indigo sublimé (²). Mais Laurent ne donne aucune indication sur la composition de ce corps, qu'il n'avait pas analysé. J'ai donc pensé qu'il y avait lieu de reprendre avec soin l'action de l'hydrogène sur le tungstate acide de potassium.

Le paratungstate de potassium sur lequel j'ai opéré a été disposé dans des nacelles en porcelaine placées elles-mêmes dans un tube de verre peu fusible; j'ai fait passer dans le tube un courant lent d'hydrogène, en chauffant au rouge à température aussi élevée que possible et presque jusqu'à la fusion du verre. L'expérience doit durer environ trois quarts d'heure. En cassant le tube de verre après refroidissement, on trouve dans les nacelles une matière violette à reflets rougeâtres, que l'on traite successivement par l'eau bouillante, l'acide chlorhydrique concentré et une solution bouillante de carbonate de potassium à 50 pour 100. Le produit est ensuite lavé une dernière fois à l'eau chaude. Tous ces lavages doivent être très prolongés pour que la purification soit complète.

Ce corps se présente en petits prismes de couleur rouge

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2ᵉ série, t. LX, p. 271; 1835.

(²) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2ᵉ série, t. LXVII, p. 219; 1838.

violacé avec des reflets cuivreux. Vus au microscope, ces prismes ressemblent à des cristaux de permanganate de potassium; ils sont complètement opaques et se conservent à l'air sans altération. Ils me paraissent bien identiques aux aiguilles signalées par Laurent. Leur composition correspond, du reste, à celle du composé à base de soude obtenu par Wöhler; d'après mes analyses, la formule est

$$K^2O,\ TuO^3 + TuO^2,\ TuO^3.$$

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
K^2O	12,14	12,37	11,51
3Tu	71,32	71,36	71,95
8O.........	16,54	»	»
	100,00		

En soumettant le paratungstate de potassium à l'action de l'hydrogène à une température beaucoup plus basse (rouge naissant), j'ai obtenu un mélange du corps précédent avec une grande quantité de bioxyde de tungstène et d'oxyde bleu de tungstène; dans ces conditions, la purification du produit est impossible.

Enfin, en chauffant au rouge vif le paratungstate de potassium dans l'hydrogène et faisant l'expérience dans un tube de porcelaine, je n'ai retrouvé dans les nacelles que du tungstène métallique cristallin très brillant. C'est là, du reste, une méthode de préparation du tungstène indiquée par Wöhler ([1]) et l'un des meilleurs moyens pour obtenir de petites quantités de ce métal.

En résumé, il résulte des expériences précédentes que lorsqu'on chauffe du paratungstate de potassium dans l'hydrogène, on obtient d'abord à basse température de l'oxyde bleu de tungstène et du bioxyde de tungstène. A tempéra-

([1]) *Pogg. Ann.*, t. II, p. 345.

ture plus élevée, le bronze de tungstène

$$K^2O, TuO^3 + TuO^2, TuO^3$$

prend naissance; et il est assez facile de n'obtenir que ce composé, si l'on opère bien exactement à la température déterminée. Enfin, au rouge vif, ce bronze de tungstène est réduit à son tour, avec formation de tungstène métallique ([1]).

J'ai essayé de réduire par l'hydrogène, dans les mêmes conditions, le molybdate acide de potassium

$$3K^2O, 7MoO^3 + 4H^2O.$$

Cette opération n'a donné aucun résultat; en soumettant le molybdate fondu à l'action de l'hydrogène pendant peu de temps et à température modérée, il se forme seulement une réduction très faible à la surface du sel en fusion. Ce n'est qu'en prolongeant l'expérience et en portant la température au rouge vif qu'on arrive à réduire le molybdate acide; mais il se produit du bioxyde de molybdène, ainsi que l'ont démontré Svanberg et Struve.

Action de l'étain. — On obtient un tungstate tungstopotassique de composition différente en réduisant le tungstate acide de potassium par l'étain. L'expérience se fait très facilement en chauffant pendant une heure du paratungstate de potassium avec un petit morceau d'étain; l'opération doit être effectuée dans un creuset en porcelaine, porté dans un four à moufle à une température suffisante pour fondre le tungstate. La masse fondue est traitée comme précédemment par l'eau, l'acide chlorhydrique et le carbonate de potassium. Après lavage à l'eau chaude, il reste une matière pulvérulente, de couleur bleue très foncée; au microscope, on reconnaît que cette substance est constituée par des cristaux prismatiques, com-

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 57.

plètement opaques. Ils répondent à la formule

$$K^2O, TuO^3 + TuO^2, 3TuO^3.$$

	Calculé.	Trouvé.
K^2O	7,59	7,33
5Tu...............	74,31	75,21
14O...............	18,10	»
	100,00	

Par sa constitution, ce sel se rapproche du bronze de tungstène

$$Na^2O, TuO^3 + TuO^2, 3TuO^3,$$

qui se présente également en cristaux bleus prismatiques, et qui a été obtenu par Philipp, en fondant avec de l'étain pendant peu de temps, un tungstate acide de sodium (1).

Mais il faut avoir soin, pour préparer ces deux corps, de ne pas prolonger l'action de l'étain sur le tungstate acide en fusion. Dans la préparation du sel de sodium surtout, l'expérience doit être de très courte durée; Philipp a montré que, si l'on maintient pendant quelque temps en fusion tranquille du tungstate acide de sodium avec de l'étain, on ne retrouve plus la même combinaison.

C'est le sel de Wöhler $Na^2O, TuO^3 + TuO^2, TuO^3$ qui prend naissance; cette remarque avait déjà été faite antérieurement par Wright (2). D'après Wright, les cristaux formés dans la fusion du paratungstate de sodium avec l'étain sont cubiques et ont même formule que ceux obtenus au moyen de l'hydrogène; mais ils sont de couleur bleue ou de couleur pourpre.

Les résultats donnés par ces deux savants étant contradictoires, j'ai repris l'étude de la réduction du paratungstate de sodium au moyen de l'étain. Deux expériences ont été faites dans des conditions différentes.

---

(1) *Deuts. Chem. Gesell.*, t. XV, p. 499, et *Bull. Soc. chimique*, t. XXXVIII, p. 253; 1882.

(2) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXIX, p. 221; 1851.

Le paratungstate de sodium a d'abord été fondu avec un petit morceau d'étain, au moyen d'une lampe à gaz, à température aussi basse que possible, pendant un quart d'heure. Dans ces conditions, on obtient, après purification, des cristaux bleus prismatiques, opaques, ayant 1^{mm} à 2^{mm} de longueur, avec une trace de cristaux cubiques jaune d'or. Les cristaux prismatiques répondent bien à la formule indiquée par Philipp, ainsi que le prouve mon analyse :

	Calculé.	Trouvé.
Na^2O	5,14	5,63
5Tu	76,29	76,01
14O	18,57	»
	100,00	

Dans une autre expérience, du paratungstate de sodium a été chauffé avec un petit morceau d'étain, au four à moufle, pendant une heure. La réduction a été plus complète, et j'ai trouvé après purification un mélange de cristaux prismatiques bleus et de cristaux cubiques jaune d'or et rouge pourpre; il y avait également avec ces substances un peu de bioxyde de tungstène et même une petite quantité de tungstène métallique.

Les produits, qui prennent naissance lorsqu'on maintient en fusion pendant longtemps du paratungstate de sodium et de l'étain, renferment donc toujours plusieurs substances absolument distinctes. Les formules

$$3(Na^2O, TuO^2) + (Na^2O, TuO^3 + TuO^2, TuO^3),$$
$$(Na^2O, TuO^3 + TuO^2) + (Na^2O, TuO^3 + TuO^2, TuO^3),$$

par lesquelles Philipp voulait représenter des variétés jaune d'or et jaune rouge, n'ont donc aucune espèce de vraisemblance; car elles résultent d'analyses faites sur des matières non homogènes.

En examinant avec soin le tungstate tungsto-potassique préparé par l'étain, on observe parfois aussi quelques prismes rouges violacés, semblables aux cristaux obtenus

par réduction au moyen de l'hydrogène; mais ces cristaux sont en quantité excessivement petite. J'ai cherché en vain à les obtenir en proportion plus notable par une action prolongée de l'étain sur le paratungstate de potassium fondu. En augmentant la durée de l'expérience, il se produit une réduction totale du sel de potassium; après six heures de chauffe, j'ai trouvé une poudre grisâtre formée par un mélange de tungstène métallique et de bioxyde d'étain cristallisé.

II. — Action des agents réducteurs sur le paratungstate de lithium.

Action de l'hydrogène. Préparation du bioxyde de tungstène cristallisé. — Le paratungstate de lithium est réduit par l'hydrogène comme les sels correspondants de sodium et de potassium; mais le produit de la réduction est tout à fait différent ([1]).

Le paratungstate de lithium sur lequel j'ai opéré était distribué dans des nacelles en porcelaine, placées elles-mêmes dans un tube de verre, et était chauffé dans l'hydrogène pendant trois quarts d'heure, à une température voisine de la fusion du verre. Après refroidissement, il reste dans les nacelles une matière brune, qui est traitée successivement par l'eau bouillante, l'acide chlorhydrique concentré et une solution bouillante de lithine à environ 20 pour 100; le produit doit être lavé très soigneusement à l'eau chaude.

On obtient ainsi une poudre brune, à reflets métalliques cuivreux, composée de cristaux très petits et complètement opaques. Ces cristaux présentent au microscope des pointements d'apparence octaédrique; ils semblent appartenir au système régulier. C'est du *bioxyde de tungstène*, de formule TuO^2.

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 512.

	Calculé.	Trouvé, I.	Trouvé, II.
Tu	85,19	85,35	85,37
O^2	14,81	»	»
	100,00		

Cette méthode permet d'obtenir de grandes quantités de bioxyde de tungstène; le paratungstate de lithium anhydre, qui sert de matière première, renferme en effet 94,89 pour 100 d'acide tungstique. De plus, la réduction du paratungstate de lithium par l'hydrogène donne du bioxyde brun de tungstène pur; ce qu'il est difficile d'obtenir en réduisant l'acide tungstique par l'hydrogène au rouge sombre, suivant le mode de préparation habituel. Par ce dernier procédé, on n'obtient pas toujours un produit de composition constante; car suivant la température et suivant la durée de l'expérience, la réduction peut être incomplète, ou, au contraire, il peut y avoir formation d'une petite quantité de tungstène métallique.

Le bioxyde de tungstène préparé par réduction du paratungstate de lithium n'est attaqué par les acides chlorhydrique, sulfurique et par les solutions alcalines concentrées ni à chaud, ni à froid; on voit donc que dans la préparation des bronzes de tungstène à base de potasse ou de soude, il est absolument nécessaire d'éviter la formation de ce bioxyde en opérant dans les conditions de température convenables, que j'ai indiquées précédemment.

L'acide azotique oxyde lentement à froid le bioxyde de tungstène, avec formation d'acide tungstique.

Chauffé au rouge, dans un courant d'oxygène, le bioxyde de tungstène brûle en se transformant en acide tungstique. Cet acide tungstique est absolument pur; au microscope, il a une apparence cristalline. Ce fait est analogue à celui qu'on observe toutes les fois que l'acide tungstique est préparé par calcination d'un tungstate d'ammoniaque cristallisé; l'acide obtenu semble lui-même cristallisé.

En résumé, le paratungstate de lithium est réduit au rouge par l'hydrogène avec formation de bioxyde de tungstène; la réduction du sel de lithium est donc plus complète que la réduction des sels correspondants de sodium et de potassium.

Action de l'étain. — Pour obtenir un bronze de tungstène avec le paratungstate de lithium, il faut faire réagir sur ce corps un agent réducteur autre que l'hydrogène. Scheibler avait signalé la production de tables quadrangulaires bleues par l'action de l'étain sur le tungstate de lithium fondu (1). Longtemps après, von Knorre en reprit l'étude; il dit que ce composé bleu renferme *peut-être*

$$Li^2 Tu^5 O^{15}$$ (2).

Ces faits présentant peu de netteté, j'ai répété cette expérience, en faisant une analyse précise du produit de la réaction.

Du paratungstate de lithium a été chauffé pendant une heure avec un petit morceau d'étain; l'opération a été faite dans un creuset en porcelaine, placé lui-même dans un four à moufle et porté au rouge vif. La masse fondue doit encore être traitée successivement par l'eau bouillante, l'acide chlorhydrique concentré et une solution bouillante de lithine à environ 20 pour 100; après un dernier lavage à l'eau chaude, il reste une poudre de couleur bleue très foncée, composée de prismes microscopiques, complètement opaques.

L'analyse que j'ai faite de cette substance a confirmé la formule $Li^2 Tu^5 O^{15}$, que l'on peut écrire

$$Li^2 O, Tu O^3 + Tu O^2, 3 Tu O^3.$$

---

(1) *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXX, p. 204; t. LXXXIII, p. 273, et *Répertoire de Chimie pure*, juillet 1862, p. 254.

(2) *Journ. für prakt. Chem.*, 2e série, t. XXVII, p. 49, et *Bull. Soc. Chim.*, t. XLI, p. 626.

	Calculé.	Trouvé.
Li^2O	2,56	2,55
5Tu	78,36	78,19
14O	19,08	»
	100,00	

Ce corps présente la plus grande analogie avec les composés

$$K^2O, TuO^3 + TuO^2, 3TuO^3,$$
$$Na^2O, TuO^3 + TuO^2, 3TuO^3,$$

dont j'ai parlé précédemment.

Je ferai remarquer, en terminant, que les produits de réduction des paratungstates alcalins obtenus au moyen de l'étain ne sont pas toujours rigoureusement purs. Ils renferment quelquefois une très petite quantité de bioxyde d'étain cristallisé, qui apparaît au microscope avec la forme caractéristique des cristaux de cassitérite. La proportion de bioxyde d'étain varie suivant le tungstate alcalin employé. A peu près insignifiante dans la réduction du paratungstate de lithium et dans celle du paratungstate de sodium, elle est, au contraire, appréciable dans le cas du sel de potassium; la quantité de bioxyde d'étain mélangée au tungstate tungsto-potassique peut atteindre 1,5 à 2 pour 100. Il résulte de cette remarque que la réduction par l'hydrogène peut seule fournir avec certitude des bronzes de tungstène d'une pureté absolue.

Action de l'électrolyse. Préparation du tungstène cristallisé. — A la suite de ces expériences, il me restait à étudier l'action de l'électrolyse sur le tungstate acide de lithium en fusion. L'électrolyse des paratungstates de sodium et de potassium donne naissance à des tungstates tungsto-alcalins, ainsi que l'ont établi les travaux de Zettnow (1), Scheibler (2), Philipp (3) et von Knorre (4);

(1) *Pogg. Ann.*, t. CXXX, p. 16 et 634, et *Bull. Soc. chim.*, t. VIII, p. 37 et 174; 1867.

(2) *Loc. cit.*

(3) *Loc. cit.*

(4) *Loc. cit.*

avec le sel de lithium, le résultat est différent. L'opération s'effectue facilement de la façon suivante :

Du paratungstate de lithium, fondu dans un creuset en porcelaine et porté à une température d'environ 1150° ([1]), est soumis, pendant trois ou quatre heures, à l'action d'un courant électrique de 2,6 à 3 ampères et 15 volts; les électrodes doivent être en platine. Il faut avoir soin de soumettre le produit de la fusion à un refroidissement aussi lent que possible. La masse fondue doit ensuite être traitée successivement par l'eau bouillante, l'acide chlorhydrique concentré et une solution bouillante de lithine à environ 20 pour 100; après un dernier lavage à l'eau chaude, il reste une substance cristallisée. C'est du tungstène, mélangé avec une certaine quantité de platine (jusqu'à 6 pour 100); le platine provient des électrodes, qui sont attaquées par la lithine fondue ([2]). Mais, si l'expérience a été bien faite, les cristaux sont de dimensions suffisantes pour qu'il soit possible de les prendre un à un et de les isoler ainsi à l'état de pureté. Leur analyse m'a donné

Tungstène...................... 99,64

Propriétés. — Le tungstène ainsi obtenu se présente en aiguilles terminées par des pointements, opaques, d'un bel éclat métallique gris d'acier, et d'apparence prismatique. Ces aiguilles, qui peuvent atteindre 4^{mm} ou 5^{mm} de longueur, ont quelque analogie avec les aiguilles de silicium. Les cristaux de tungstène ne sont pas magnétiques; leur densité à 0° est de 18,68. Ils sont cassants, faciles à pulvériser, et assez durs pour rayer l'acier; mais ils ne rayent pas le verre.

Chauffé dans un courant d'oxygène, le tungstène brûle

([1]) Cette température a été déterminée au moyen du couple thermo-électrique de M. Le Chatelier.

([2]) *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 755.

en se transformant en acide tungstique. Cet acide tungstique a conservé la forme des cristaux de tungstène et a l'apparence d'un produit cristallisé; ce fait est analogue à celui qui a été signalé précédemment à propos de l'oxydation du bioxyde de tunsgtène.

Dans la préparation du tungstène par électrolyse du paratungstate de lithium, il faut avoir soin de faire passer le courant électrique pendant le refroidissement tant que la masse fondue n'est pas complètement solidifiée. Si l'on arrête le courant pendant que le sel est encore en fusion, le tungstène formé joue le rôle de réducteur vis-à-vis du tungstate acide qui n'a pas été décomposé. En traitant la masse fondue par l'eau, l'acide chlorhydrique et la lithine, on ne retrouve plus de tungstène. Le produit qui a pris naissance est le bronze de tungstène bleu

$$Li^2O, TuO^3 + TuO^2, 3TuO^3,$$

signalé précédemment dans l'action de l'étain sur le tungstate acide de lithium ; les différents échantillons de ce sel que j'ai préparés renfermaient 78,49 à 78,83 pour 100 de tungstène (théorie : 78,36). Ce bronze de tungstène est mélangé avec du bioxyde brun de tungstène, qui se présente en fragments plus volumineux, ayant conservé la forme des cristaux de tungstène produits pendant l'électrolyse.

Le paratungstate de sodium, maintenu en fusion avec du tungstène métallique, est réduit de la même façon; après traitement de la masse fondue, on trouve des prismes bleus, mélangés avec quelques cristaux rouge pourpre et semblables à ceux obtenus par la fusion du tungstate acide de sodium avec l'étain.

Les sulfates de potassium et de sodium se transforment en sulfures par leur fusion prolongée avec du tungstène métallique. Tous ces faits mettent en évidence les propriétés réductrices de ce métal.

J'ai essayé, pour la préparation du tungstène cristallisé,

d'employer des électrodes en platine iridié à 25 pour 100 d'iridium. Le platine iridié ne résiste pas mieux que le platine à l'action de la lithine; il a de plus l'inconvénient d'être très cassant. L'emploi d'électrodes en fer ne donne pas non plus de bons résultats, le fer étant attaqué très rapidement par le tungstate en fusion.

Zettnow avait obtenu autrefois du tungstène métallique en faisant passer un courant électrique dans du tungstate de sodium fondu; mais le tungstène préparé de cette façon était noir et pulvérulent. La plupart des autres méthodes de préparation du tungstène donnent également des produits amorphes. Seul le procédé de Wöhler, qui consiste à réduire par l'hydrogène un tungstate acide de potassium, fournit un tungstène cristallin ([1]); à l'aide d'un très fort grossissement, j'ai pu observer, au milieu de ces grains cristallins, quelques cristaux en forme d'aiguilles, qui présentent la plus grande analogie avec celles du tungstène obtenu par l'électrolyse du paratungstate de lithium.

L'électrolyse du sel de lithium ne permet d'obtenir que de petites proportions de métal. Il en est de même, du reste, avec tous les autres procédés, sauf pourtant celui de M. Moissan, qui a montré qu'on pouvait, au moyen du four électrique, préparer de grandes quantités de tungstène fondu ([2]).

III. Méthode générale d'analyse des tungstates tungsto-alcalins.

L'analyse de ces corps présente quelques difficultés. En effet, on n'arrive pas à doser le tungstène en attaquant la matière directement par le carbonate de sodium, reprenant par l'eau, et précipitant par le nitrate mercureux la dissolution préalablement acidifiée au moyen de l'acide nitrique; le tungstate mercureux ainsi précipité ne

---

([1]) *Loc. cit.*
([2]) *Comptes rendus*, t. CXXIII, p. 13.

correspond pas à la totalité du tungstène contenu dans le tungstate tungsto-alcalin. Lorsqu'on opère de cette façon, du bioxyde de tungstène reste en solution; on le retrouve sous forme d'une poudre brune insoluble, après séparation du tungstate mercureux, en évaporant à sec la liqueur filtrée et les eaux de lavage, calcinant pour chasser l'excès de mercure, et redissolvant le résidu dans l'eau. C'est peut-être à ce fait qu'est due l'erreur d'analyse commise par Wöhler, qui décrivit, en 1825, comme un bitungstite de sodium $Na^2O, 2TuO^2$ le tungstate tungsto-sodique de formule $Na^2O, TuO^3 + TuO^2, TuO^3$.

Malaguti avait réussi à analyser ce tungstate tungsto-sodique en le fondant avec du soufre dans un creuset de porcelaine, et reprenant par l'eau régale pour séparer l'acide tungstique. Cette méthode est délicate; même en répétant plusieurs fois la fusion avec le soufre, on ne peut jamais être absolument certain d'attaquer la matière complètement. Elle est surtout difficile à employer quand la substance à analyser ne fond pas; ce qui est le cas de presque tous les corps que j'ai étudiés.

J'ai pensé que la méthode la plus simple était d'oxyder le produit de réduction en le brûlant dans l'oxygène; le procédé suivant s'applique dans presque tous les cas, quelle que soit la base. On pèse dans une nacelle en porcelaine un poids P de matière, qui est chauffé au rouge dans un courant d'oxygène; on détermine l'augmentation de poids p. Le produit d'oxydation $P + p$ est attaqué par le carbonate de sodium en fusion; on reprend par l'eau la masse fondue, on acidifie la liqueur par l'acide nitrique, et l'on précipite l'acide tungstique au moyen du nitrate mercureux. Le tungstate mercureux est recueilli sur un filtre, lavé et calciné. Le résidu de la calcination représente l'acide tungstique p' renfermé dans le mélange $P + p$; on en déduit la proportion de tungstène correspondant au poids P de matière. La différence $(P + p) - p'$ donne le poids de la base.

Parfois la substance soumise à l'analyse fixe une grande quantité d'oxygène en brûlant, et subit de ce fait une augmentation de volume considérable; c'est ce qui arrive lorsqu'on oxyde du tungstène métallique. On ne peut pas alors faire l'opération dans une nacelle en porcelaine; car la matière se boursoufle, et l'acide tungstique formé sort de la nacelle. Il faut se servir d'un creuset de platine, muni d'un couvercle en platine percé d'un trou, à travers lequel passe un tube également en platine qui amène l'oxygène (creuset de Rose).

Comme exemple d'application de cette méthode, voici la marche de l'analyse du tungstène cristallisé dont j'ai donné le résultat plus haut : $0^{gr},3805$ de tungstène se sont transformés par combustion dans l'oxygène en $0^{gr},478$ d'acide tungstique. Après attaque de cet acide par le carbonate de sodium et dissolution de la masse fondue dans l'eau, la liqueur a été acidulée par l'acide nitrique et additionnée de nitrate mercureux; le tungstate mercureux ainsi précipité s'est décomposé par la calcination en donnant le même poids $0^{gr},478$ d'acide tungstique, correspondant à 99,64 pour 100 de tungstène. Ainsi le poids d'acide tungstique formé par l'oxydation du métal dans l'oxygène est bien identique au poids d'acide tungstique obtenu par la calcination du tungstate mercureux. Cette analyse prouve donc que le tungstène s'oxyde bien en totalité par sa combustion dans l'oxygène, et d'autre part, elle établit la rigoureuse exactitude du mode de dosage de l'acide tungstique par précipitation au moyen du nitrate mercureux (méthode de Berzélius).

On peut encore doser l'acide tungstique dans les bronzes de tungstène au moyen de la méthode de Scheele, en opérant de la façon suivante. Après oxydation de la substance dans l'oxygène et attaque par le carbonate de sodium, on redissout dans l'eau la masse fondue. La dissolution du tungstate est additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique; on fait bouillir pendant quelque temps, et l'on évapore à

sec. On reprend par l'eau bouillante, on filtre, et on lave l'acide tungstique avec de l'eau renfermant un peu de chlorure d'ammonium. Il faut avoir soin d'évaporer de nouveau à siccité les eaux de lavage additionnées d'acide chlorhydrique; en reprenant le résidu par l'eau, on retrouve le plus souvent un peu d'acide tungstique. L'acide tungstique ainsi obtenu est séché et calciné.

Il y a pourtant un cas dans lequel la méthode est d'application délicate; c'est lorsque la matière à analyser fond à basse température, en grimpant après les parois des vases. Cela se produit avec le tungstate tungsto-sodique de Wöhler. Afin d'éviter des pertes, il est alors préférable d'employer le procédé de fusion avec le soufre, que Malaguti avait imaginé précisément en vue de l'analyse de ce sel.

IV. — Action de l'hydrogène sur le paratungstate de baryum.

On peut aussi obtenir des produits de réduction avec les tungstates acides alcalino-terreux. La matière première la plus facile à employer pour ces recherches est le paratungstate de baryum, qui est le seul des paratungstates alcalino-terreux dont la composition soit établie d'une façon rigoureuse. C'est un sel blanc, cristallin, complètement insoluble dans l'eau froide et très légèrement soluble dans l'eau bouillante; il a été étudié par von Knorre, qui le prépare en mélangeant deux dissolutions chaudes de paratungstate de sodium et de chlorure de baryum [1]. Von Knorre lui attribue la formule

$$3BaO, 7TuO^3 + 16H^2O.$$

Mais on peut tout aussi bien représenter la composition

---

[1] *Deuts. Chem. Gesell.*, t. XVIII, p. 326, et *Bull. Soc. Chim.*, t. XLV, p. 363.

de ce sel par la formule

$$12TuO^3, 5BaO + 28H^2O.$$

Le paratungstate de baryum est difficile à laver; car il passe toujours à travers les filtres, et les lavages ne peuvent pas être prolongés pendant longtemps. Pour être certain d'avoir une matière première bien exempte de sels de soude, j'ai dû chercher un autre mode de préparation de ce tungstate acide; l'action de l'eau de baryte sur une solution de paratungstate d'ammonium m'a fourni du paratungstate de baryum beaucoup plus facile à laver et très pur.

Ce composé étant infusible, on ne peut pas le soumettre à l'action de l'étain, ni à l'électrolyse; le seul procédé qui puisse conduire à un résultat est la réduction au moyen de l'hydrogène. L'expérience se fait de la façon suivante :

Le paratungstate de baryum en poudre est placé dans un tube de verre peu fusible, et chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène pendant trois quarts d'heure. Le produit bleu ainsi obtenu est de nouveau pulvérisé et soumis à l'action de l'hydrogène, à la même température, pendant trois quarts d'heure. La matière est ensuite traitée à deux reprises différentes par une solution concentrée et chaude d'acide chlorhydrique; la liqueur acide doit être évaporée chaque fois à siccité au bain-marie. Le résidu de la dernière évaporation est lavé à l'eau à plusieurs reprises, puis chauffé avec une dissolution concentrée d'ammoniaque. Après un dernier lavage très prolongé à l'eau chaude, il reste une substance amorphe, de couleur bleu foncé. C'est un tungstate tungsto-barytique répondant à la formule

$$BaO, TuO^3 + TuO^2, 3TuO^3.$$

	Calculé.	Trouvé.
BaO..................	11,80	11,64
5Tu..................	70,93	71,70
14O..................	17,27	»
	100,00	

Analyse. — La matière est chauffée dans un courant d'oxygène, et le produit de l'oxydation est fondu avec du carbonate de sodium. On reprend par l'eau la masse fondue; on ajoute successivement à la liqueur de l'acide nitrique, qui dissout le carbonate de baryum, puis du nitrate mercureux qui précipite l'acide tungstique. Après séparation du tungstate mercureux, on précipite la baryte à l'état de sulfate dans la liqueur filtrée et les eaux de lavage.

CHAPITRE III.

SUR LES COMBINAISONS ZIRCONOTUNGSTIQUES.

De toutes les propriétés des paratungstates alcalins, la plus remarquable est celle que possèdent ces corps de dissoudre à l'ébullition certains oxydes métalliques insolubles, pour former des combinaisons mixtes. Les composés les plus intéressants obtenus de cette façon sont les silicotungstates de de Marignac (1) et les platinotungstates de Gibbs (2).

Je me suis proposé de rechercher si de nouveaux composés mixtes de l'acide tungstique ne pourraient pas être préparés, en faisant réagir sur les paratungstates les hydrates et les oxydes gélatineux analogues à l'acide silicique.

Je devais tout d'abord essayer de dissoudre dans les paratungstates l'hydrate titanique, qui présente tant d'analogie avec la silice gélatineuse. L'hydrate titanique gélatineux, précipité du chlorure de titane par le carbonate

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LXIX, p. 81; 1863, et 4e série, t. III, p. 5; 1864.

(2) *Deuts. Chem. Gesell.*, t. XX, p. 1384.

de potassium (1), se dissout, en effet, en très petite quantité dans les solutions bouillantes de paratungstate de potassium. Le sel qui se dépose par concentration de la liqueur renferme un peu d'acide titanique; mais cette proportion d'acide titanique n'est pas constante (0,7 à 1,6 pour 100); et, déduction faite de cet acide, la composition de la substance est rigoureusement celle du paratungstate qui a servi de point de départ. Il semble donc qu'il s'agisse là, non d'une véritable combinaison, mais d'un simple phénomène de dissolution de l'acide titanique dans le paratungstate alcalin.

L'hydrate titanique se dissout également dans les solutions bouillantes de paratungstate d'ammonium. Mais, par concentration de la liqueur, l'acide titanique se dépose; finalement il cristallise du métatungstate d'ammonium, provenant de la transformation du paratungstate à l'ébullition, et se présentant en gros cristaux octaédriques. Cette fois encore, ce sel renferme une petite quantité d'acide titanique (1,8 pour 100), tout en ayant, déduction faite de cet acide, la composition centésimale exacte du métatungstate d'ammonium, dont il a toutes les propriétés; il s'agit comme précédemment d'une simple dissolution d'acide titanique dans le tungstate acide.

En faisant bouillir l'hydrate titanique avec le paratungstate de sodium, je n'ai pas constaté de dissolution; le liquide concentré laissait déposer des cristaux de paratungstate de sodium inaltéré, ainsi que je l'ai vérifié par de nombreuses analyses.

Il semble donc résulter de ces expériences que par l'ébullition avec les paratungstates l'acide titanique ne forme pas de combinaisons définies. Néanmoins il se dis-

---

(1) Le chlorure de titane que j'avais employé avait été obtenu au moyen du chlorure de titane du commerce, purifié par agitation avec du mercure et soumis ensuite à la distillation.

sout en très petite quantité dans les tungstates acides de potassium et d'ammonium. Ce fait explique l'erreur commise par Lecarme, qui, d'après Klein, aurait obtenu des combinaisons titanotungstiques par des méthodes analogues à celles indiquées par de Marignac pour la préparation des silicotungstates ([1]).

J'ai essayé sans aucun succès de faire réagir l'hydrate titanique gélatineux sur une solution de paratungstate de sodium en tube scellé à 180°. Dans ces conditions, le paratungstate de sodium lui-même est décomposé. Dans un tube témoin où je n'avais chauffé qu'une solution de paratungstate, une poudre blanche insoluble s'était déposée; ce résidu blanc est constitué, d'après Scheibler, par un tétratungstate $4TuO^3, Na^2O$. Quant à la liqueur surnageante, elle ne renfermait plus de paratungstate; par concentration, elle se transformait en une masse vitreuse, constituée probablement par du métatungstate mélangé de tungstate neutre.

On ne peut pas non plus obtenir des combinaisons d'acide tungstique et d'acide titanique par voie sèche, en dissolvant l'acide titanique amorphe dans le tungstate de sodium fondu. Lorsqu'on reprend par l'eau le produit de la fusion, la matière cristallisée qui reste insoluble est constituée par du rutile aciculaire, comme l'a indiqué M. Hautefeuille ([2]), et comme me l'ont montré mes expériences.

L'ébullition prolongée de la zircone gélatineuse avec les paratungstates donne des résultats bien différents ([3]), ainsi que le prouvent les expériences suivantes :

Zirconotungstates de potassium. — La zircone gélatineuse, préparée en précipitant par la potasse le fluozir-

---

([1]) *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVI, p. 18; 1881.

([2]) *Ann. scient. de l'École Normale sup.*, 1878.

([3]) *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 1419.

conate de potassium, se dissout dans une solution bouillante de paratungstate de potassium. Il faut projeter le tungstate par petites portions dans l'eau contenant déjà la zircone et soumettre la liqueur, qui devient alcaline, à une ébullition très prolongée. Par concentration dans le vide du liquide filtré, il se forme un précipité cristallin. En redissolvant ce précipité dans l'eau bouillante et faisant de nouveau cristalliser la solution ainsi obtenue, on observe tout d'abord la formation, en petite quantité, d'un zirconodécitungstate répondant à la formule

$$10TuO^3, ZrO^2, 4K^2O + 15H^2O.$$

	Calculé.	Trouvé.
$10TuO^3$	75,13	74,37
ZrO^2	3,95	4,02
$4K^2O$	12,18	12,59
$15H^2O$	8,74	8,18
	100,00	99,16

Cette combinaison se présente en cristaux microscopiques, agissant faiblement sur la lumière polarisée.

Les eaux mères de la cristallisation de ce sel, soumises à la concentration dans le vide, laissent déposer en quantité plus abondante un zirconopentatungstate, de formule

$$10TuO^3, 2ZrO^2, 4K^2O + 20H^2O.$$

		Trouvé.			
	Calculé.	I.	II.	III.	IV.
$10TuO^3$	70,30	70,41	69,84	77,62 (ensemble)	70,49
$2ZrO^2$	7,40	7,79	7,93		7,59
$4K^2O$	11,39	11,67	11,47	11,38	11,98
$20H^2O$	10,91	10,61	11,04	11,21	»
	100,00	100,48	100,28	100,21	

Ce sont des cristaux prismatiques très petits, agissant beaucoup plus énergiquement que les précédents sur la lumière polarisée et présentant des extinctions à 30° de

l'axe d'allongement. Ils perdent 12 molécules d'eau à 100°, soit 6,78 pour 100 (théorie 6,54).

Les dernières eaux mères de la cristallisation de ces corps laissent déposer une quantité plus ou moins grande de paratungstate de potassium non combiné, et finalement quelques cristaux octaédriques très efflorescents de métatungstate de potassium.

Les principales conditions pour réussir cette préparation sont de n'opérer que sur une très faible quantité de paratungstate et de faire bouillir la liqueur pendant très longtemps, en prenant garde à la violence des soubresauts auxquels donne lieu l'ébullition.

Ces deux zirconotungstates sont beaucoup plus solubles dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, qui les dissout à peine. La calcination les décompose en donnant des produits insolubles; la fusion avec les carbonates alcalins les transforme en un mélange de tungstate et de zirconate, et il se dégage de l'acide carbonique en abondance; toutes ces propriétés rapprochent ces corps des silicotungstates.

La proportion d'acide carbonique chassé par la fusion au rouge sombre du zirconopentatungstate de potassium avec un excès de carbonate de sodium, a été trouvée égale à 11,13 pour 100. Cette perte d'acide carbonique correspond à la formation de tungstate neutre de sodium TuO^3, Na^2O et de zirconate disodique ZrO^2, Na^2O; elle serait théoriquement de 10,66 pour 100 d'après l'équation

$$\begin{aligned} &10TuO^3, 2ZrO^2, 4K^2O, 20H^2O + 8(CO^2, Na^2O) \\ &\quad = 4(TuO^3, K^2O) \\ &\qquad + 6(TuO^3, Na^2O) + 2(ZrO^2, Na^2O) + 8CO^2 + 20H^2O. \end{aligned}$$

En portant la température du mélange au rouge vif, il s'est dégagé une nouvelle quantité d'acide carbonique, correspondant probablement à la formation de l'orthozirconate $ZrO^2, 2Na^2O$; mais le carbonate de sodium com-

mençant lui-même à se décomposer à cette température, il m'a été impossible de déterminer la perte d'acide carbonique avec précision.

Par sa constitution, le zirconodécitungstate

$$10TuO^3, ZrO^2, 4K^2O + 15H^2O$$

présente la plus grande analogie avec le silicodécitungstate de potassium

$$10TuO^3, SiO^2, 4K^2O + 17H^2O.$$

Mais de Marignac ne préparait pas ce silicodécitungstate par la même méthode. Lorsqu'on fait bouillir du paratungstate de potassium avec de la silice gélatineuse, c'est le silicoduodécitungstate quadripotassique

$$12TuO^3, SiO^2, 4K^2O + 14H^2O$$

qui prend naissance; pour obtenir le silicodécitungstate, il faut saturer par la potasse l'acide silicodécitungstique, préparé lui-même au moyen du silicodécitungstate neutre d'ammonium résultant de la dissolution de la silice gélatineuse dans le paratungstate d'ammonium à l'ébullition.

Analyse. — La méthode employée par de Marignac pour l'analyse des silicotungstates est applicable, avec quelques modifications, à celle des zirconotungstates :

1° *Dosage de l'acide tungstique, de la zircone et de la potasse.* — La solution de zirconotungstate est précipitée par le nitrate mercureux. Le zirconotungstate mercureux une fois déposé, la liqueur est portée à l'ébullition et additionnée d'ammoniaque jusqu'au moment où le précipité commence à noircir. Dès qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, on arrête l'ébullition; puis on ajoute quelques gouttes de nitrate mercureux. Le précipité est recueilli sur un filtre, lavé, séché et calciné, ce qui donne le poids de l'acide tungstique et de la zircone (mélange A). La liqueur filtrée B renferme la potasse et une petite quantité de zircone.

Pour déterminer la proportion de zircone renfermée dans le mélange A, on attaque celui-ci par un mélange à poids moléculaires égaux de carbonate de sodium et de carbonate de potassium secs. En reprenant par l'eau le produit de la fusion, l'acide tungstique reste en solution à l'état de tungstate neutre, tandis que la zircone demeure insoluble; elle peut être en partie sous la forme d'un zirconate acide de sodium très riche en zircone

$$ZrO^2, Na^2O, 7ZrO^2 + 12H^2O.$$

Cette matière insoluble est recueillie sur un filtre, lavée, séchée, calcinée et attaquée par du bisulfate de sodium. On redissout dans l'eau la masse fondue, et, dans la solution, on précipite la zircone par l'ammoniaque. La zircone gélatineuse ainsi obtenue est lavée à l'eau bouillante sur un filtre, puis séchée et calcinée. En retranchant le poids de cette zircone du poids total du mélange, on a la proportion d'acide tungstique.

Lorsqu'on reprend par l'eau le mélange de zircone et de zirconate acide de sodium provenant de l'attaque par les carbonates, on peut avoir une trace de zircone en dissolution; mais on la précipite facilement par l'ammoniaque dans la liqueur filtrée, préalablement acidulée par l'acide chlorhydrique.

La liqueur B, d'autre part, est mise dans une capsule tarée, additionnée d'un excès d'acide sulfurique et évaporée à sec au bain-marie. L'augmentation de poids de la capsule, après une forte calcination du résidu de l'évaporation, en présence d'un peu de carbonate d'ammonium, représente le sulfate de potassium correspondant à la potasse du zirconotungstate. Mais ce sulfate de potassium n'est pas absolument pur; il faut, de son poids, retrancher celui d'un sulfate de zirconium qui s'y trouve en très petite quantité et auquel Berzélius a attribué la for-

mule

$$3ZrO^2, SO^3$$ (1).

Pour doser cette zircone, on redissout dans l'eau chaude le sulfate de potassium. Le sulfate de zirconium

$$3ZrO^2, SO^3,$$

resté insoluble, est lavé, calciné et attaqué par le bisulfate de sodium; après dissolution dans l'eau du produit de la fusion, on précipite la zircone au moyen de l'ammoniaque. Le poids de la zircone ainsi précipitée doit être ajouté à celui de la zircone du mélange A, ce qui donne la zircone totale. De ce poids de zircone renfermée dans la base, on déduit la proportion correspondante de sulfate $3ZrO^2, SO^3$.

2° *Dosage de l'eau.* — Les zirconotungstates étant décomposés par la chaleur au rouge, il faut doser l'eau à part par calcination sur une portion de matière bien identique à celle qui a servi à la détermination des autres éléments.

Cette méthode est un peu plus compliquée que celle appliquée par de Marignac à l'analyse des silicotungstates. Dans le cas des silicotungstates, il était possible d'attaquer directement par le bisulfate de potassium le mélange des deux acides provenant de la calcination du silicotungstate mercureux. Pour les combinaisons zirconotungstiques, les attaques par le bisulfate de potassium ne peuvent être employées, puisque, dans ces conditions, la zircone forme des sulfates doubles de zirconium et de potassium insolubles dans l'eau et dans les acides. D'autre part, l'attaque directe du mélange d'acide tungstique et de zircone par le bisulfate de sodium ne permet pas de dissoudre complètement l'acide tungstique, le bisulfate de

(1) *Traité de Chimie*, 2e édition française, t. III, p. 482; 1847.

sodium se décomposant à trop basse température; il en est de même avec le bisulfate d'ammonium.

Zirconodécitungstate d'ammonium. — On obtient également un zirconodécitungstate d'ammonium en faisant bouillir une dissolution de paratungstate d'ammonium avec de la zircone gélatineuse. Après une longue ébullition, on filtre pour séparer la zircone en excès; la liqueur, concentrée dans le vide jusqu'à consistance presque sirupeuse, laisse déposer des cristaux d'un zirconodécitungstate acide d'ammonium, très solubles dans l'eau et faciles à purifier par cristallisations successives. Leurs dissolutions présentent une réaction acide au tournesol. Ils répondent à la formule

$$10TuO^3, ZrO^2, 3(AzH^4)^2O, H^2O + 13H^2O.$$

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
$10TuO^3$	81,40	81,70	»
ZrO^2	4,28	4,25	»
$3(AzH^4)^2O$ ..	5,48	5,16	4,92
$14H^2O$	8,84	»	»
	100,00		

Ce sont des prismes rhomboïdaux, agissant fortement sur la lumière polarisée, présentant des extinctions parallèles à la direction des axes. Les cristaux sont toujours très petits. Ils affectent souvent très nettement la forme rhomboïdale; mais, parfois, ils se présentent en cristaux lenticulaires, tantôt isolés, tantôt réunis en agglomérations donnant au premier abord l'aspect d'une cristallisation en houppes. Le sel s'effleurit rapidement au contact de l'air. Il s'altère même lentement au sein du liquide où il a pris naissance; les cristaux, qui sont incolores et très réfringents au moment de leur formation, deviennent peu à peu opaques et blancs laiteux.

Par sa constitution, le zirconodécitungstate d'ammo-

nium doit être rapproché du silicodécitungstate acide d'ammonium

$$10 TuO^3, SiO^2, 3(AzH^4)^2O, H^2O + 9H^2O,$$

que de Marignac obtenait par l'ébullition prolongée du silicodécitungstate neutre

$$10 TuO^3, SiO^2, 4(AzH^4)^2O + 8H^2O.$$

Analyse. — L'analyse de ce corps se fait aussi facilement que celle des silicodécitungstates d'ammonium. Une simple calcination donne le poids de l'acide tungstique et de la zircone; dans ce mélange, on détermine la zircone suivant la méthode qui a été indiquée pour l'analyse des zirconotungstates de potassium.

Quant à l'ammoniaque, elle se dose sur une autre portion de matière, par distillation avec la potasse, comme à l'ordinaire.

Propriétés chimiques. — Les zirconotungstates sont beaucoup plus instables que les silicodécitungstates. Les acides chlorhydrique, sulfurique, azotique décomposent immédiatement leurs dissolutions, avec précipitation d'acide tungstique jaune.

L'acide phosphorique forme lentement du phosphate de zirconium gélatineux; l'acide acétique agit d'une façon analogue.

Dans les solutions de zirconodécitungstate d'ammonium, l'addition d'ammoniaque détermine assez rapidement la précipitation de la zircone; la zircone ainsi précipitée ne se redissout plus, ou se dissout à peine, lorsqu'on chasse l'excès d'ammoniaque par l'ébullition de la liqueur. Ce fait permet de distinguer les zirconotungstates des silicodécitungstates; en effet, l'ammoniaque en excès précipite beaucoup plus lentement la silice des silicodécitungstates et, de plus, cette silice se redissout facilement à l'ébullition. C'est également pour cette raison que je n'ai pas pu

préparer le zirconodécitungstate neutre d'ammonium, en ajoutant de l'ammoniaque à la dissolution de zircone dans le paratungstate, ainsi que faisait de Marignac pour la préparation du silicodécitungstate neutre.

La potasse agit comme l'ammoniaque, en précipitant la zircone du zirconodécitungstate.

La plupart des sels métalliques, les chlorures de baryum, calcium et magnésium, les azotates de plomb et d'argent, le nitrate mercureux déterminent dans les solutions de zirconodécitungstate des précipités insolubles.

J'ai essayé vainement de dissoudre la zircone gélatineuse dans le paratungstate de sodium; c'est là une preuve de la différence entre les propriétés chimiques des paratungstates de potassium et de sodium. On voit, au contraire, que les paratungstates de potassium et d'ammonium, qui sont isomorphes entre eux et se rapprochent par leurs propriétés physiques, réagissent, au point de vue chimique, d'une façon identique sur la zircone à l'ébullition. Un fait analogue a été signalé récemment par M. Chrétien à propos de l'action de l'acide métatungstique sur les iodates. Cet acide réagit, en effet, sur les iodates de potassium et d'ammonium en donnant des métatungsto-iodates; mais on ne peut pas obtenir le composé correspondant avec l'iodate de sodium ([1]).

Il ne m'a pas été possible de préparer une combinaison mixte par l'ébullition de la thorine gélatineuse avec le paratungstate d'ammonium. Par concentration, la liqueur a laissé déposer des cristaux octaédriques volumineux de métatungstate d'ammonium renfermant seulement une trace de thorine (0,2 pour 100). Cette dissemblance entre les propriétés de la zircone et de la thorine ne doit pas nous étonner. Bien qu'ils se rapprochent l'un de l'autre dans la classification de Mendeléeff, le zirconium et le tho-

---

([1]) Thèse, p. 71; 1898.

rium ont quelques propriétés différentes. M. Moissan a montré récemment que le carbure de zirconium présentait vis-à-vis de l'eau une grande stabilité, tandis qu'au contraire le carbure de thorium décomposait l'eau froide avec production d'acétylène, d'éthylène, de méthane et d'hydrogène (1).

Zircone cristallisée. — L'action minéralisatrice du tungstate de sodium permet encore d'établir une différence entre la zircone et la thorine. En dissolvant dans du tungstate de sodium fondu un mélange d'oxyde de thorium et d'acide tungstique, Högbom a obtenu un tungstate de sodium et de thorium cristallisé, de formule

$$2Na^2O, ThO^2, 3TuO^3 \text{ (2)}.$$

J'ai cherché à répéter cette expérience avec la zircone, et j'ai essayé de dissoudre dans du tungstate de sodium fondu le tungstate de zirconium amorphe, obtenu en précipitant un sel de zirconium par le tungstate neutre de sodium. En chauffant au rouge vif ce tungstate de zirconium amorphe avec un grand excès de tungstate de sodium et reprenant par l'eau le produit de la réaction, j'ai constaté par l'analyse que la poudre cristalline ainsi obtenue était constituée par de la zircone cristallisée (3).

C'est aussi de la zircone cristallisée qui prend naissance lorsqu'on chauffe au rouge vif du tungstate de zirconium amorphe avec un excès de chlorure de sodium. De même la fusion d'un mélange de tungstate de thorium amorphe et de chlorure de sodium donne lieu à la production de thorine cristallisée. La zircone et la thorine cristallisées

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 654; 1896.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. XLII, p. 2; 1884.

(3) Un fait analogue a été observé par MM. Michel Lévy et Bourgeois, qui ont préparé la zircone cristallisée par fusion de la zircone amorphe au rouge blanc avec du carbonate de sodium (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 812; 1882).

ainsi obtenues ne sont pas absolument pures; elles renferment une petite quantité de tungstate. Enfin, il se forme également de la glucine cristallisée, mélangée de tungstate, par la fusion du tungstate de glucinium amorphe avec un excès de sel marin. Les tungstates amorphes de zirconium, thorium et glucinium ne se comportent donc pas par la fusion avec le chlorure de sodium comme ceux de cérium et d'yttrium, qui sont susceptibles de cristalliser dans ces conditions, ainsi que l'ont établi les travaux de MM. Didier (1) et Duboin (2).

CHAPITRE IV.

SUR L'ACIDE PARATUNGSTIQUE.

J'ai essayé d'appliquer successivement à la recherche de l'acide paratungstique les différentes méthodes employées en général pour la préparation des acides (3).

La décomposition du paratungstate de plomb par l'hydrogène sulfuré ne donne aucun résultat, l'acide paratungstique étant réduit par l'acide sulfhydrique au fur et à mesure de sa production, avec formation d'oxyde bleu de tungstène, puis d'hydrate tungstique jaune.

La décomposition du paratungstate mercureux par une quantité un peu insuffisante d'acide chlorhydrique permet d'obtenir une solution d'acide paratungstique; mais cet acide n'est pas pur. Pour le purifier, il faut, après avoir séparé par filtration le chlorure mercureux, faire passer dans la liqueur quelques bulles d'hydrogène sulfuré, afin

(1) Thèse, p. 29; 1887.

(2) *Ann. scient. de l'École Normale sup.*, 3e série, t. V, p. 434; 1888.

(3) *Comptes rendus*, t. CXXI, p. 61.

d'éliminer un peu de mercure resté dissous à l'état de chlorure. Cela occasionne plusieurs inconvénients. L'hydrogène sulfuré détermine une légère réduction de la liqueur, qui prend une teinte bleuâtre; puis la décomposition par l'acide sulfhydrique de la petite quantité de chlorure mercureux demeuré dissous détermine la production d'une faible proportion d'acide chlorhydrique. Enfin, le sulfure de mercure précipité ne se dépose que par une forte ébullition de la dissolution; et cette ébullition amène une transformation partielle de l'acide paratungstique en acide métatungstique. Pour le démontrer, j'ai fait bouillir une dissolution d'acide préparé par le paratungstate mercureux, et, dans la liqueur bouillante, j'ai ajouté du carbonate de baryum en excès. Il s'est dégagé de l'acide carbonique en abondance, et la plus grande partie de l'acide paratungstique s'est précipitée à l'état de paratungtate de baryum insoluble. En filtrant et concentrant le liquide filtré dans le vide, il s'est formé d'abord une nouvelle quantité de paratungstate de baryum, puis des octaèdres quadratiques volumineux, blanc laiteux, de métatungstate de baryum

$$4TuO^3, BaO + 9H^2O.$$

	Calculé.	Trouvé.
$4TuO^3$	74,66	74,50
BaO	12,31	11,93
$9H^2O$	13,03	13,59
	100,00	100,02

Ce corps perd 6 molécules d'eau à 100°, soit 9,27 pour 100 (théorie : 8,69); il s'effleurit au contact de l'air.

L'action de l'acide chlorhydrique en quantité un peu insuffisante sur le paratungstate d'argent donne une solution d'acide paratungstique beaucoup plus pur; mais le chlorure d'argent précipité dans ces conditions, sans excès

d'acide chlorhydrique, ne se dépose pas, même par agitation, et la filtration est impossible.

J'ai obtenu un meilleur résultat en décomposant par l'acide sulfurique le paratungstate de baryum, que l'on prépare facilement en précipitant le paratungstate de sodium par le chlorure de baryum; l'action de l'eau de baryte sur le paratungstate d'ammonium permet encore d'obtenir ce paratungstate, comme je l'ai indiqué plus haut.

Après avoir lavé avec soin le tungstate acide de baryum, qui est insoluble à froid, on le met en suspension dans l'eau, et on fait tomber goutte à goutte de l'acide sulfurique dans la liqueur, en agitant constamment. Il faut avoir soin d'employer une quantité très insuffisante d'acide sulfurique, et de le verser très lentement; sinon, à un moment donné, l'acide sulfurique que l'on ajoute décompose partiellement l'acide paratungstique formé, avec production d'hydrate tungstique jaune. On filtre, pour séparer le sulfate de baryum et l'excès de paratungstate de baryum; le liquide filtré est une dissolution d'acide paratungstique renfermant encore une petite quantité de paratungstate de baryum, qui est un peu soluble dans cet acide, ainsi que je l'établirai plus loin. Malheureusement, l'acide paratungstique est d'une instabilité extrême. Ses solutions, même très étendues, se décomposent spontanément avec formation d'un hydrate tungstique blanc, qui se transforme lui-même en hydrate tungstique jaune; leur concentration, même dans le vide à la température ordinaire, en détermine toujours rapidement la décomposition. Je n'ai pas eu de meilleur résultat en faisant réagir l'acide sulfurique sur le paratungstate de baryum à 0°.

La liqueur acide, préparée par la décomposition du paratungstate de baryum au moyen de l'acide sulfurique, est bien une dissolution d'acide paratungstique; les expériences suivantes le prouvent :

Action des alcalis. — En neutralisant exactement cette liqueur par du carbonate de sodium, sans excès de ce dernier, on observe presque immédiatement la formation d'un précipité cristallisé, constitué par un paratungstate double de sodium et de baryum; puis, par concentration, le liquide laisse déposer une cristallisation abondante de paratungstate de sodium

$$12TuO^3, 5Na^2O + 28H^2O.$$

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
$12TuO^3$....	77,38	77,25	77,37
$5Na^2O$.....	8,61	8,72	8,68
$28H^2O$.....	14,01	13,98	13,81
	100,00	99,95	99,86

La production du paratungstate double de sodium et de baryum, qui avait pris naissance tout d'abord, est due à la petite quantité de paratungstate de baryum demeurée en dissolution dans l'acide paratungstique. Ce sel double cristallise en aiguilles microscopiques, agissant sur la lumière polarisée et présentant des extinctions parallèlement à la direction des axes. J'ai constaté que ces cristaux sont identiques à ceux que l'on obtient lorsqu'on verse peu à peu de l'eau de baryte dans une dissolution bouillante de paratungstate de sodium, tant que le précipité se redissout par l'agitation; les cristaux microscopiques qui se forment ensuite par refroidissement de la liqueur auraient pour formule, d'après Scheibler (1)

$$7TuO^3, 2Na^2O, BaO + 14H^2O.$$

De Marignac (2) a fait observer qu'on pourrait plus

(1) *Loc. cit.*
(2) *Loc. cit.*

exactement encore leur attribuer la formule

$$12TuO^3, 3Na^2O, 2BaO + 24H^2O.$$

L'addition d'ammoniaque à la dissolution d'acide paratungstique détermine aussi immédiatement la production d'un sel double insoluble, en cristaux microscopiques d'apparence octaédrique, n'agissant pas sur la lumière polarisée; puis il se forme une abondante cristallisation de paratungstate d'ammonium

$$12TuO^3, 5(AzH^4)^2O + 11H^2O.$$

	Calculé.	Trouvé.
$12TuO^3$	85,87	85,87

Le sel double octaédrique que je viens de signaler, et qui ne se produit qu'en très petite quantité, est un tungstate d'ammonium et de baryum. En effet, lorsqu'on chauffe ce corps avec une solution concentrée de potasse, il se produit un dégagement d'ammoniaque; d'autre part, en l'attaquant par le carbonate de sodium et reprenant la masse fondue par l'eau, on obtient un résidu insoluble de carbonate de baryum et une solution alcaline riche en acide tungstique.

J'avais pensé qu'il serait peut-être possible de reproduire ce composé en faisant réagir l'eau de baryte sur le paratungstate d'ammonium. Mais il ne se forme pas de sel double dans ces conditions. L'addition de quelques gouttes d'eau de baryte à une solution chaude de paratungstate d'ammonium y détermine instantanément un précipité de paratungstate de baryum, légèrement soluble dans le paratungstate d'ammonium. En filtrant la liqueur, on n'obtient par refroidissement que des cristaux de paratungstate d'ammonium; ces cristaux renferment une très faible proportion de paratungstate de baryum, qui reste insoluble lorsqu'on redissout la substance dans l'eau.

J'ai essayé également d'obtenir ce sel double en traitant du paratungstate de baryum par l'eau bouillante, et ajou-

tant de l'ammoniaque à la liqueur filtrée. Mais la solubilité du paratungstate de baryum dans l'eau chaude est trop faible pour qu'il soit possible d'avoir un résultat par ce procédé; le carbonate de sodium ne réagit du reste pas plus que l'ammoniaque dans ces conditions. On peut toutefois conclure de ces faits que le paratungstate de baryum, presque complètement insoluble dans l'eau, même à chaud, se dissout en petite proportion dans les solutions d'acide paratungstique.

Action des acides. — Les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique décomposent à froid les dissolutions étendues d'acide paratungstique. L'acide sulfhydrique les réduit avec production d'oxyde bleu ou d'oxyde vert; dans les liqueurs très étendues, en prolongeant le courant d'hydrogène sulfuré et en évitant l'action de l'air, on peut obtenir successivement une coloration verte, puis une coloration rouge. L'acide acétique et l'acide phosphorique ne décomposent les solutions étendues d'acide paratungstique ni à froid, ni à chaud. L'acide carbonique est sans action.

Les matières organiques réduisent l'acide paratungstique avec formation d'oxyde bleu; le papier sur lequel on a filtré une solution de cet acide prend une teinte bleue.

L'addition d'alcool à l'acide donne également de l'oxyde bleu sous l'influence des rayons solaires; par la concentration, il se précipite de l'hydrate tungstique blanc.

En résumé, il semble possible d'obtenir des solutions d'acide paratungstique présentant toutes les réactions connues des paratungstates et se transformant en acide métatungstique sous l'influence de l'ébullition, de la même façon que les paratungstates se transforment en métatungstates. L'acide paratungstique existe donc réellement, comme le voulait Laurent; mais le peu de stabilité de sa molécule en amène le dédoublement en acide tungstique et eau par la simple concentration de ses solutions. Ce fait suffit à

le différentier de l'acide tungstique colloïdal de Graham ([1]), qui peut être évaporé à sec et chauffé jusqu'à 200° sans se décomposer, et que Klein avait proposé de rapprocher de l'hydrate paratungstique ([2]).

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Dans ce Mémoire, je décris quelques substances cristallisées, dont la plupart n'avaient pas encore été signalées.

1° J'ai étudié l'action de l'ammoniaque sur les solutions des paratungstates alcalins, et j'ai trouvé le paratungstate ammoniaco-potassique

$$12\,TuO^3, 5\left[\tfrac{1}{2}(AzH^4)^2O + \tfrac{1}{2}K^2O\right] + 11\,H^2O.$$

Par la même méthode, j'ai reproduit deux paratungstates ammoniaco-sodiques qui avaient déjà été obtenus d'une autre façon

$$12\,TuO^3, 4(AzH^4)^2O, Na^2O + 14\,H^2O,$$
$$12\,TuO^3, 3(AzH^4)^2O, 2\,Na^2O + 15\,H^2O.$$

Enfin, j'ai observé accidentellement le tungstate acide

$$16\,TuO^3, 3(AzH^4)^2O, 3\,Na^2O + 22\,H^2O.$$

Ce sel fait partie des composés ayant la formule générale

$$8\,TuO^3, 3\,M^2O + n\,H^2O,$$

admise par Laurent et de Marignac.

2° J'ai essayé de faire réagir en dissolution les sulfates métalliques sur le paratungstate de potassium, et j'ai obtenu ainsi les deux sels doubles

$$12\,TuO^3, 5\left(\tfrac{2}{3}K^2O + \tfrac{1}{3}MgO\right) + 24\,H^2O,$$
$$12\,TuO^3, 3\,K^2O, 2\,MnO + 16\,H^2O.$$

3° J'ai constaté que, pour toutes ces combinaisons, la

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. III, p. 121.
([2]) *Bull. Soc chim.*, t. XXXVI, p. 643; 1881.

formule générale proposée par Laurent et adoptée par de Marignac

$$12 TuO^3, 5M^2O + nH^2O$$

permet d'exprimer très exactement les résultats de l'analyse. Il me semble donc qu'on peut toujours adopter, pour représenter la composition des paratungstates, la formule de Laurent et de Marignac, à l'exclusion de celle de Lotz et Scheibler,

$$7 TuO^3, 3M^2O + nH^2O.$$

4° J'ai repris l'étude des produits de réduction des tungstates acides (bronzes de tungstène). La réduction du paratungstate de potassium par l'hydrogène au rouge donne un tungstate tungsto-potassique rouge violacé, de formule

$$K^2O, TuO^3 + TuO^2, TuO^3,$$

correspondant au tungstate tungsto-sodique jaune d'or

$$Na^2O, TuO^3 + TuO^2, TuO^3,$$

découvert par Wöhler (1825) et analysé par Malaguti (1835).

5° La réduction par l'étain du paratungstate de potassium fondu donne un bronze de tungstène bleu, de formule

$$K^2O, TuO^3 + TuO^2, 3TuO^3.$$

Si la fusion est prolongée pendant plusieurs heures, ce sel est réduit à son tour, et il se produit du tungstène métallique

6° Les résultats indiqués par les auteurs sur la réduction du paratungstate de sodium au moyen de l'étain n'étaient pas concordants. J'ai répété cette expérience. A basse température et en chauffant pendant peu de temps, on obtient un bronze de tungstène bleu

$$Na^2O, TuO^3 + TuO^2, 3TuO^3 \quad \text{(Philipp).}$$

Si l'on chauffe à plus haute température et si l'on pro-

longe l'opération, il se forme un mélange du sel précédent avec une certaine quantité de tungstate tungsto-sodique jaune d'or; il y a également avec ces substances un peu de bioxyde brun de tungstène, et même du tungstène métallique.

7° La réduction du paratungstate de lithium par l'hydrogène au rouge m'a donné, à l'état cristallisé, le bioxyde brun de tungstène TuO^2, qui n'était connu qu'à l'état amorphe.

8° La réduction du paratungstate de lithium par l'étain fournit un bronze de tungstène bleu, de formule

$$Li^2O, TuO^3 + TuO^2, 3TuO^3,$$

correspondant aux sels de potassium et de sodium indiqués ci-dessus.

Le même produit de réduction s'obtient en maintenant le tungstate acide de lithium en fusion tranquille avec du tungstène métallique.

9° Par l'électrolyse du paratungstate de lithium, j'ai préparé du tungstène métallique cristallisé en belles aiguilles; ce métal n'était connu qu'à l'état amorphe ou cristallin.

J'ai montré, par quelques expériences, les propriétés réductrices du tungstène qui n'avaient pas encore été signalées.

10° La réduction du paratungstate de baryum par l'hydrogène au rouge donne un bronze de tungstène bleu amorphe, de formule

$$BaO, TuO^3 + TuO^2, 3TuO^3.$$

11° D'une façon générale et d'après ce qui précède, les produits de réduction des paratungstates semblent former quatre groupes distincts

$$Tu,$$
$$TuO^2,$$
$$M^2O, TuO^3 + TuO^2, TuO^3,$$
$$M^2O, TuO^3 + TuO^2, 3TuO^3.$$

12° J'ai constaté que l'acide titanique gélatineux se dissout en petite quantité dans les solutions bouillantes des paratungstates alcalins. Mais il ne s'agit là que d'un phénomène de dissolution; aucune combinaison ne prend naissance, contrairement à l'opinion de Lecarme.

13° La zircone gélatineuse peut, au contraire, se dissoudre dans les paratungstates à l'ébullition; j'ai préparé de cette façon les zirconotungstates suivants :

$$10TuO^3, ZrO^2, 4K^2O + 15H^2O,$$
$$10TuO^3, 2ZrO^2, 4K^2O + 20H^2O,$$
$$10TuO^3, ZrO^2, 3(AzH^4)^2O, H^2O + 13H^2O.$$

14° J'ai observé la production de zircone cristallisée par la fusion du tungstate amorphe de zirconium soit avec le tungstate de sodium, soit avec le chlorure de sodium.

15° J'ai cherché à préparer l'acide paratungstique, dont l'existence avait été affirmée par Laurent et niée ensuite par les savants les plus compétents, entre autres de Marignac. Il ne m'a pas encore été possible d'obtenir un hydrate cristallisé de cet acide; mais, en décomposant avec précaution le paratungstate de baryum par l'acide sulfurique, j'ai constaté la production d'une solution acide très instable, renfermant de l'acide tungstique, et reproduisant les paratungstates par neutralisation avec les alcalis.

16° Enfin, au point de vue analytique, j'ai étudié une méthode permettant de séparer la zircone de l'acide tungstique, et j'ai indiqué un procédé rapide pour analyser les produits de réduction des tungstates acides; ce procédé consiste à oxyder la substance, en la brûlant au rouge dans un courant d'oxygène.

Le Gérant : GAUTHIER-VILLARS.

SUR LES COMBINAISONS DU SULFURE DE CARBONE AVEC L'HYDROGÈNE ET L'AZOTE, SOUS L'INFLUENCE DE L'EFFLUVE ÉLECTRIQUE;

PAR M. BERTHELOT.

Voici quelques expériences relatives aux combinaisons du sulfure de carbone effectuées sous l'influence de l'effluve électrique, combinaisons d'un caractère tout spécial; ces expériences concourent à préciser les conditions des réactions effectuées par cette méthode.

Hydrogène.

1. Hydrogène........................ 100^{vol}
Sulfure de carbone gazeux........ 70^{vol}

Bobine actionnée par des accumulateurs dont la tension = $12^{volts},6$. Température : 21°. Pression barométrique voisine de 750^{mm}. Cinq heures d'action.

Le sulfure de carbone a disparu entièrement, soit 70^{vol}; le volume de l'hydrogène absorbé étant 36^{vol}. Rapport 2:1,03.

2. Hydrogène........................ 100^{vol}
Sulfure de carbone gazeux........ 68^{vol}

Bobine actionnée par des accumulateurs dont la tension = 25^{volts}. Température : 24°. Une heure.

Tout le sulfure de carbone a disparu.

Le volume de l'hydrogène absorbé était $34^{vol},3$; soit 2:1,01.

3. Le même rapport sensiblement a été observé avec le mélange suivant :

	vol
Hydrogène..........................	100
Argon..............................	81
CS^2 gaz............................	133

12 ^{volts},6. Température : 21°. Gaz disparus :

	vol
CS^2	77
H^2	38
Arg^2	2

4. Si l'on abaisse la tension du courant jusqu'au terme voisin de celui où il cesserait d'actionner la bobine d'induction, l'hydrogène est également absorbé; mais la proportion de sulfure du carbone condensé augmente :

H^2	100^{vol}
CS^2 gaz	73^{vol}

4^{volts},2. 24°. 16 heures. Gaz disparus :

CS^2	28^{vol}
H^2	6

On remarquera qu'il subsiste un peu plus de moitié du sulfure de carbone gazeux.

Dans les conditions des expériences précédentes il se forme un produit résineux solide, jaune, doué d'une odeur analogue au mercaptan. Ce produit est insolnble dans l'éther. Le sulfure de carbone le dissout en petite quantité. La potasse concentrée l'attaque à froid, sans le dissoudre entièrement; la liqueur obtenue noircit faiblement le papier d'acétate de plomb et donne naissance, par addition d'acide chlorhydrique en excès, à un léger dégagement d'hydrogène sulfuré.

D'après ces observations, la réaction de l'effluve sur un mélange d'hydrogène et de sulfure de carbone produit un composé répondant à la formule $C^2H^2S^4$; ce qui représenterait soit un acide oxalique persulfuré, soit plutôt un persulfure dérivé de l'aldéhyde glycollique (glyoxal)

$$C^2H^2O^2,$$
$$C^2H^2S^2;\quad C^2H^2S^2+S^2.$$

Pour une tension électrique suffisante, ce composé se forme

seul. Mais, si la tension est trop faible, la polymérisation du sulfure de carbone se poursuit plus rapidement que sa combinaison avec l'hydrogène.

On reviendra plus loin sur cette remarque relative à la polymérisation du sulfure.

Azote.

1.	Azote............................	100^{vol}
	CS^2 gazeux......................	69^{vol}

Température : 22°; pression : 754^{mm}; tension du courant agissant sur la bobine : 12^{volts},6.

Tout le sulfure de carbone a disparu après dix heures d'action. Azote absorbé : 16^{vol}.

Rapport : $4CS^2 : Az^2$.

2. Une autre expérience a été faite avec les mêmes volumes relatifs; un courant de tension égale à 25^{volts} agissant sur la bobine. Durée : seulement trois heures.

La moitié seulement du sulfure de carbone avait disparu, le rapport entre les gaz condensés étant $7CS^2 : Az^2$.

Il semble donc que la condensation du sulfure de carbone aurait marché plus vite que sa combinaison avec l'azote dans les dernières conditions; comme si, en accroissant la tension du courant qui alimente la bobine, on diminuait la tendance de l'azote à se combiner avec le sulfure de carbone. Mais ceci réclame une étude plus approfondie.

Argon.

(1)	Argon..........................	100^{vol}
	CS^2 gaz........................	70^{vol}

Température, 23°. Tension du courant, 6^{volts},3. Durée : trois heures.

Le sulfure de carbone a entièrement disparu; en même temps que 2 volumes d'argon.

Rapport $34CS^2 : Arg^2$.

(2)	Argon..........................	100^{vol}
	CS^2............................	73^{vol}

21°,5. 6^{volts},3. Vingt heures.

Le sulfure a disparu avec 2^{vol},5 d'argon.

(3)	Argon...........................	100^{vol}
	CS^2................................	68^{vol}

12^{volts},6. Cinq heures. Pluie de feu violente. Tout le sulfure a disparu. Absorption de l'argon, nulle.

(4) Argon....	100^{vol}	(provenant de l'expérience précédente)
CS^2......	72^{vol}	

23°. 4^{volts},2. Six heures.

Tout le sulfure a disparu, en même temps que 3 volumes d'argon.

Rapport $24CS^2$:Arg^2.

Ces résultats indiquent que la combinaison de l'argon cesse de s'effectuer, ou devient insignifiante, sous des tensions trop fortes, la condensation du sulfure se poursuivant seule.

Avec l'azote on paraît observer quelque chose d'analogue, ainsi qu'il a été dit plus haut.

Je rappellerai que la transformation de l'oxygène en ozone par l'électricité est, à la température ordinaire, du même ordre de petitesse que les combinaisons de l'argon, soit avec la benzine, soit avec le sulfure de carbone. Elle diminue également quand la tension devient trop forte. Elle est moindre avec une série d'étincelles électriques qu'avec l'effluve : ce qui s'explique parce que l'élévation de température détruit l'ozone déjà formé. La formation de l'ozone est également moindre, quoique réelle, avec des tensions excessivement faibles : ce qui s'explique aussi, parce que l'on observe seulement la quantité d'ozone qui répond au rapport entre la vitesse de formation de l'ozone, pour une tension électrique donnée, et sa vitesse de décomposition spontanée, dont j'ai indiqué ailleurs la mesure [1].

---

[1] Ce Recueil, 5e série, t. XIV, p. 361.

Il y a donc un certain parallélisme entre les conditions de la formation électrique de l'ozone et celles de la combinaison électrique de l'argon avec le sulfure de carbone. Toutefois, cette dernière cesse sous les faibles tensions; tandis que la formation de l'ozone se poursuit encore, quoique lentement d'après mes anciennes expériences. (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 371.)

Au contraire la combinaison de l'azote avec l'oxygène suit une marche inverse : n'ayant pas lieu sous les faibles tensions de l'effluve, apparaissant au delà d'un certain terme et devenant de plus en plus active, sous l'influence d'étincelles de plus en plus fortes.

J'ai également examiné l'influence de l'effluve sur un mélange d'oxyde de carbone et de sulfure de carbone.

Oxyde de carbone.

Oxyde de carbone, $100^{vol} + CS^2$, 60^{vol}. 23°. 6^{volts},3. Dix heures.

Il reste seulement 3,5 de CO, exempt d'acide carbonique. La matière jaune condensée est un mélange des produits propres de condensation du sulfure de carbone et de l'oxyde de carbone, composés condensables séparément par l'effluve.

Cependant l'oxyde de carbone, traité séparément, fournit une certaine dose d'acide carbonique (*Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 379), lequel n'apparaît pas ici.

Le mélange obtenu avec l'oxyde et le sulfure de carbone, si on le traite par l'eau, se dissout en partie. La liqueur filtrée offre une réaction acide et elle contient un acide oxysulfuré, que l'acide azotique oxyde à l'ébullition, en produisant de l'acide sulfurique.

Il résulte de ce fait que, sous l'influence de l'effluve, l'oxyde de carbone et le sulfure ont exercé une certaine action réciproque.

On voit par là de nouvelles preuves de la grande effica-

cité de l'effluve pour provoquer des combinaisons entre les corps soumis à son action. Les corps, ainsi que j'ai eu l'occasion de le dire, en parlant des réactions de l'azote, tendent à former ainsi des composés condensés et polymérisés, de l'ordre de ceux que produit la chaleur rouge sur les composés organiques ([1]) et sur les oxydes métalliques ([2]); de l'ordre également de ceux qui sont engendrés sous l'influence de la lumière, ou bien formés dans les tissus des êtres vivants, végétaux ou animaux.

NOUVELLES OBSERVATIONS RELATIVES AUX ACTIONS CHIMIQUES DE LA LUMIÈRE, COMPARÉES AVEC CELLES DE L'EFFLUVE ÉLECTRIQUE.

PAR M. BERTHELOT.

C'est une question fort intéressante que la comparaison entre les actions chimiques de la lumière et celles de l'effluve, ou décharge silencieuse, effectuée à travers des diélectriques gazeux. J'ai touché ce problème à diverses reprises dans le cours de mes études, en signalant les analogies générales qui existent entre les deux ordres de phénomènes, spécialement dans l'étude des oxydations et des polymérisations. Toutefois, le sujet est trop vaste et trop complexe pour être embrassé ainsi tout d'un coup; mais il paraît utile de donner quelques expériences nouvelles, qui peuvent concourir à en définir certains points intéressants. Tel est l'objet de la présente Note. Elle comprend les expériences suivantes :

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 45.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 478 et 479; 1866.

Action de la lumière sur le sulfure de carbone et sur la benzine, ces corps étant purs; ou bien

Mis en présence de l'hydrogène;

En présence du mercure;

En présence de l'argon.

Benzine. — La benzine pure a été placée dans des tubes de verre scellés, et exposée à la lumière, soit diffuse, soit solaire intense, pendant trois mois, à la température ordinaire dans nos climats. Elle ne m'a paru éprouver aucune altération (28 juillet-26 octobre 1899).

La même expérience, répétée dans des tubes scellés, qui contenaient de l'hydrogène pur et sec, n'a donné lieu à aucune combinaison d'hydrogène.

La benzine ne s'est pas davantage combinée avec trace d'argon, dans les mêmes conditions : l'expérience a été faite avec de la benzine saturée à froid d'argon, dans des conditions telles qu'une légère élévation de température en avait dégagé 2^{cc} ou 3^{cc}, ce qui rendait l'expérience fort sensible.

Ces expériences ont été répétées, en présence du mercure, dans des éprouvettes, toujours pendant une durée de trois mois. Dans ces conditions, la benzine cristallisable que j'avais en mains attaque à peine le mercure à la lumière diffuse. Mais, si l'on opère au soleil, il se forme un précipité brun, déterminé par la présence de traces de soufre, provenant sans doute de traces de thiophène, que la benzine retenait encore.

Quoi qu'il en soit, ni l'hydrogène, ni l'argon n'ont été absorbés par la benzine dans ces conditions.

On voit que ces résultats contrastent avec les expériences faites avec le concours de l'effluve; l'hydrogène, l'azote, l'argon étant au contraire absorbés sous cette dernière influence.

Je rappellerai que la benzine absorbe lentement l'oxygène sous l'influence de la lumière, en formant des matières résineuses polymérisées.

Sulfure de carbone. — Le sulfure de carbone a été mis en œuvre sous deux formes, liquide et gazeux (avec trace de liquide en excès), toujours dans des tubes scellés à la lampe. Ni l'hydrogène ni l'argon ne sont absorbés, dans ces conditions, par l'action de la lumière solaire directe, ou diffuse, en trois mois.

On sait que le sulfure de carbone est altéré rapidement et immédiatement, sous l'influence de la lumière solaire directe. Mais la couche insoluble qui se dépose à la surface du verre ralentit bientôt et arrête presque entièrement la réaction, ainsi que je l'ai reconnu.

Avec la lumière diffuse du laboratoire, au contraire, il n'y a pas d'action, même au bout de plusieurs mois, d'après mes anciens essais (ce Recueil, 7e série, t. XIV, p. 155).

Ce contraste entre les deux degrés de l'action lumineuse peut être vérifié très élégamment et par une expérience de cours, de la manière suivante : Le tube scellé qui contient la vapeur de sulfure de carbone est entouré de papier gris au milieu de sa longueur, les deux extrémités demeurant libres et, dès lors, exposées seules à la lumière solaire. Au bout de quelques jours et surtout de quelques semaines, ou de quelques mois, on enlève le tube et l'on vérifie que les parties exposées au soleil sont recouvertes d'un enduit brun, tandis que la partie protégée par le papier gris est restée transparente. Cependant la lumière diffuse a dû y pénétrer obliquement.

Même résultat avec un tube scellé, rempli de sulfure de carbone liquide.

En présence du mercure, le sulfure de carbone fournit un dépôt noir, soit à la lumière diffuse, soit à la lumière solaire. Mais il ne s'est combiné, dans ces conditions, ni à l'hydrogène sec ni à l'argon; ce qui établit encore un contraste entre les réactions de la lumière et celles de l'effluve.

Voici enfin le détail d'une expérience d'effluve, faite avec le sulfure de carbone et l'argon, à la lumière diffuse;

expérience qui établit en sens inverse la réaction de l'effluve, dans des conditions où celle de la lumière n'avait pas lieu.

J'ai opéré sur le mélange gazeux suivant, préparé à 28°, sous une pression de $0^m,749$:

Argon	100^{vol}
CS^2 gazeux	80^{vol}

Ce mélange a été introduit dans le tube à effluves, le 22 juillet 1899. Mais, au lieu d'opérer avec les fortes tensions intermittentes d'une bobine d'induction, j'ai mis en œuvre une pile d'éléments Leclanché, dont la tension continue était égale à 200 volts.

L'un des pôles communiquait avec la spirale métallique extérieure du tube à effluves, l'autre pôle avec l'acide sulfurique dilué du siphon intérieur. Dans ces conditions, on opère sans décharges alternatives, c'est-à-dire en vertu de la tension constante et continue résultant de la différence de potentiel entre les deux pôles. L'électricité se transmet lentement par l'intermédiaire des diélectriques, verre et gaz, et son action chimique est réelle, comme il sera dit tout à l'heure.

L'expérience a duré trois mois (jusqu'au 26 octobre) : on a vérifié que la différence de potentiel (200 volts) a subsisté jusqu'à la fin, par des mesures prises de temps en temps. A la fin, la température était de 12°,4; la pression $0^m,750$.

Le mélange gazeux, rapporté aux température et pression initiales, renfermait :

Argon	100
CS^2 gazeux	36

L'argon était donc tout à fait inaltéré; tandis qu'une partie (60 centièmes) du sulfure de carbone gazeux avait disparu, se trouvant changé en produits jaunes condensés

sur les parois. Ce changement paraît dû à l'action de l'effluve, car le tube ne subissait pas l'action directe de la lumière solaire, c'est-à-dire qu'il était maintenu dans une condition où le sulfure de carbone n'est pas altéré, même au bout de plusieurs mois (ce Recueil, 7e série, t. XIV, p. 155).

Il y aurait beaucoup d'intérêt à poursuivre des recherches méthodiques, analogues aux précédentes, pour la comparaison entre les influences que la chaleur, la lumière et les diverses espèces de radiations lumineuses, ou autres que celles de la chaleur, enfin l'électricité, sous les diverses formes lentes ou rapides de ses décharges, exercent sur les phénomènes chimiques.

REMARQUES SUR LA COMBINAISON DE L'AZOTE AVEC L'OXYGÈNE;

PAR M. BERTHELOT.

En purifiant l'argon de l'azote, qui formait le mélange que j'avais à ma disposition dans la proportion de 30 centièmes, j'ai mesuré le rapport entre l'azote et l'oxygène, combinés lentement sous l'influence de l'étincelle électrique, et absorbés à mesure par la potasse. Ce rapport mérite quelque attention, au point de vue de la formation successive et graduelle des différents oxydes de l'azote, question qui m'a occupé à diverses reprises dans mes études thermochimiques.

J'opérais avec de grosses éprouvettes, contenant 250^{cc} à 300^{cc}, sur le mercure. Les étincelles jaillissaient entre deux longs fils de platine, introduits chacun à travers un tube de verre à double courbure, ouvert des deux côtés et rem-

pli de mercure, conformément au dessin que j'ai donné dans mon *Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 340 (voir aussi *Ann. de Chim. et de Phys.,* 5e série, t. XII, p. 468; 1877). Cette disposition permet d'opérer sans fils soudés dans le verre, et en faisant varier à volonté la distance explosive. Les fils de platine sortent librement des tubes de verre de part et d'autre.

On a mélangé l'argon impur avec une proportion d'oxygène un peu supérieure au double du volume de l'azote, dans la pensée que la réaction devait former du peroxyde d'azote :

$$Az + O^2 = AzO^2.$$

Après introduction du mélange gazeux dans l'éprouvette, on y glisse les deux tubes de verre, puis les fils de platine dans ces derniers; enfin, à l'aide d'une pipette courbe, on fait arriver dans l'éprouvette 20^{cc} à 30^{cc} d'une solution à peu près saturée de potasse.

La tension de la vapeur d'eau contenue au sein des gaz, dans ces conditions, est extrêmement faible.

La distance dans l'éprouvette entre la couche liquide de potasse et la région supérieure, où jaillissent les étincelles, est de 15^{cm} environ.

Cela fait, on met les fils de platine en rapport avec les pôles d'une forte bobine d'induction, alimentée par un courant d'une tension de $12^{volts},6$.

En arrêtant les fils parallèlement, à une distance convenable, et en réglant l'interrupteur vibrant, il jaillit, entre les deux fils, un flux continu d'étincelles, sur une longueur de 10^{mm} à 15^{mm}, formant une sorte de ruban violet très brillant. — Pour une certaine période de l'interrupteur, le flux d'électricité devient même si actif que les fils rougissent et que le ruban lumineux violet se transforme en une flamme rouge continue.

Il convient de prévenir ce phénomène. Il est également

indispensable d'éviter que les étincelles viennent à toucher le verre de l'éprouvette, dont elles pourraient déterminer l'échauffement, la décomposition chimique et la rupture.

Étant données les conditions que je viens de décrire, on voit apparaître dans les gaz une teinte à peine sensible de vapeur nitreuse. Cette vapeur se diffuse rapidement, sous l'influence de l'agitation violente des gaz par le flux d'étincelles, et se dissout à mesure, au sein de la potasse sitnéc au-dessous, en y formant un mélange d'azotite et d'azotate.

C'est ici que j'ai constaté une circonstance intéressante. Quand l'absorption a cessé, par suite de l'absorption totale de l'azote, en mesurant la proportion d'oxygène restant mélangé à l'argon, j'ai reconnu que cette proportion était fort inférieure à celle qui répond au peroxyde d'azote. Dans une première expériencé, le rapport entre l'azote et l'oxygène combinés a été trouvé le suivant :

$$\mathrm{Az} : \mathrm{O} = 1,65;$$

dans une seconde expérience :

$$\mathrm{Az} : \mathrm{O} = 1,84$$

au lieu de 2,0.

Or, d'après ce dernier rapport, les acides azoteux et azotique, ou, plus exactement, l'azotite et l'azotate de potasse auraient dû prendre naissance à équivalents égaux :

$$2\mathrm{AzO^2} + 2\mathrm{KOH} = \mathrm{AzO^2K} + \mathrm{AzO^3K} + \mathrm{H^2O};$$

tandis que l'expérience a indiqué, dans les deux cas, un excédent d'acide azoteux.

Il paraît résulter de cette circonstance que l'acide azoteux gazeux se forme tout d'abord, *même en présence d'un excès d'oxygène,* et qu'il ne se change en peroxyde d'azote que par une action plus lente, assez lente même pour que le gaz azoteux à très faible tension ait le temps de se diffuser à travers une colonne gazeuse longue de $0^m,10$ à $0^m,15$ et d'atteindre la potasse, laquelle le fixe sous forme

d'azotite, avant que l'oxygène en excès contenu dans cette colonne l'ait changé en peroxyde d'azote.

En un mot, le bioxyde d'azote, formé dans l'action de l'étincelle sur le mélange d'azote (d'argon) et d'oxygène, se combine d'abord à un premier atome d'oxygène, pour former l'acide azoteux

$$2\,AzO + O = Az^2O^3,$$

avant de s'unir avec un second atome d'oxygène pour former le peroxyde d'azote

$$Az^2O^3 + O = 2\,AzO^2.$$

J'ai déjà signalé cette circonstance, en étudiant directement l'action du bioxyde d'azote sur l'oxygène. Lorsqu'on fait arriver bulle à bulle le bioxyde d'azote dans une atmosphère d'oxygène, en présence d'une dissolution concentrée de potasse (ou même de baryte), sous une large surface et en agitant continuellement, il ne se forme guère que de l'azotite de potasse : par exemple 96 à 98 pour 100 de la dose équivalente au bioxyde d'azote (*Ann. de Ch. et de Phys.*, 5ᵉ série, t. VI, p. 193). Les expériences actuelles fournissent une nouvelle confirmation de la succession des deux formations, aussi bien à partir de l'azote libre que du bioxyde d'azote. Observons d'ailleurs, pour éviter toute confusion, que s'il n'y a pas de potasse ou d'agent capable d'absorber à mesure l'acide azoteux, la combinaison totale entre l'oxygène et le bioxyde d'azote s'effectue dans un espace de temps assez court pour que la première des deux réactions passe inaperçue dans le calorimètre.

Rappelons encore qu'en présence de l'eau, employée en grand excès, le peroxyde d'azote se change en acide azotique étendu et bioxyde; tandis que si la dose d'eau est peu considérable, on obtient un mélange d'acides azotique et azoteux (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5ᵉ série, t. VI, p. 182).

Ce dernier absorbant ensuite l'oxygène avec lenteur, mais finissant par devenir entièrement de l'acide azotique, on voit par là que des conditions, en apparence minimes, font varier d'une façon considérable la combinaison de l'azote et de ses composés avec l'*oxygène*.

SUR QUELQUES CARBONATES DOUBLES DU PROTOXYDE DE CHROME. OXYDE SALIN DE CHROME.

Par M. G. BAUGÉ.

Les recherches entreprises sur les sels chromeux ont été peu nombreuses. En 1842, Möberg publiait le résultat de ses études sur le chlorure chromique ([1]); il annonçait, dans son Mémoire, l'action réductrice de l'hydrogène à haute température sur ce composé et soupçonnait la formation d'un corps moins chloré dont il ne put, cependant, ni établir la formule, ni étudier les propriétés, en raison des impuretés qui souillaient ce composé.

En 1844, Peligot, dont les recherches avaient été commencées en 1842, faisait paraître un premier travail ([2]) où il décrivait le protochlorure de chrome, l'acétate de protoxyde et un sulfate double de protoxyde et de potassium. Dans une seconde Note ([3]), il étudiait les propriétés

([1]) *Ueber das Chrom Chlorid,* von Ad. Möberg aus Helsingfors [*Auszug aus einer Dissertation : De chloreto chromico* (*Journal für praktische Chemie,* t. XXIX ; 1843)].

([2]) Peligot, *Recherches sur le chrome* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. XIX, p. 609).

([3]) Peligot, *Sur un nouvel oxyde de chrome* (*Comptes rendus,* t. XIX, p. 734; *Ann. de Chim. et de Phys.,* 3e série, t. XII, p. 528).

du protochlorure de chrome, son action sur le sesquichlorure, donnait la préparation et les propriétés d'un hydrate d'oxyde salin et, de ses nombreuses analyses de l'acétate, déduisait la valeur de l'équivalent du métal. En 1848, dans un nouveau Mémoire publié en deux fois dans le *Journal für praktische Chemie* (¹), Möberg donnait la préparation et les propriétés de quelques composés du protoxyde de chrome.

En 1878, M. Dupuy (²) signalait l'action réductrice des composés du protoxyde de chrome et particulièrement du protochlorure sur l'alizarine, l'isopurpurine, la mononitro-alizarine et l'indigo.

En 1881, M. H. Moissan faisait faire un grand pas à l'étude des composés du protoxyde de chrome, en décrivant successivement la préparation et les propriétés du protochlorure de chrome, du sulfate de protoxyde, du protobromure, du protoiodure et de l'oxalate de protoxyde (³).

Enfin, en 1884, M. Houdas (⁴) décrivait un salicylate neutre et un salicylate basique de protoxyde de chrome.

Les travaux que nous avons aujourd'hui l'honneur de présenter, apport bien modeste à la chimie du chrome,

---

(¹) 1° *Ueber das Chromoxydul*, von Adolph Möberg, Dr Philos. zu Helsingfors (*Auszug aus der vom übersendeten Dissertation : De oxydo chromoso*, t. XLIII, p. 114; 1848);

2° *Ueber die Salze der Chromoxydul*, von Ad. Möberg in Helsingfors (*Schluss der Abhandlung*, t. XLIII, p. 129; *ibid.*, t. XLIV, p. 322; 1848).

(²) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XLVIII, p. 398, et *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. XXX, p. 569; 1878. (Extrait.)

(³) H. Moissan, *Sur la préparation et les propriétés du protochlorure de chrome et du sulfate de protoxyde* (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 792).

H. Moissan, *Sur le protobromure, le protoiodure et l'oxalate de protoxyde de chrome* (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 1051).

(⁴) Houdas, *Salicylates de protosels de la série du fer* (Thèse de l'École de Pharmacie de l'Université de Paris; 1884).

ont été exécutés au laboratoire des Hautes Études de M. Moissan.

Je tiens à exprimer ici à mon cher Maître, M. H. Moissan, l'expression de ma profonde gratitude pour les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ces recherches.

Nous diviserons le présent travail en deux Parties :

Première Partie. — Action de quelques carbonates sur l'acétate chromeux. Propriétés des composés qui en résultent.

Deuxième Partie. — Préparation et propriétés d'un hydrate d'oxyde salin de chrome.

PREMIÈRE PARTIE.

ACTION DE QUELQUES CARBONATES SUR L'ACÉTATE CHROMEUX. — PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS QUI EN RÉSULTENT.

Avant d'entrer dans l'étude de la préparation et des propriétés des carbonates doubles que forme le carbonate de protoxyde de chrome, nous allons indiquer rapidement les diverses phases de la préparation de l'acétate chromeux, utilisé dans les réactions qui fournissent ces composés.

Préparation du chlorure chromique dissous. — Le chrome nécessaire est obtenu au moyen du bichromate de potassium du commerce, sel suffisamment pur et dont l'emploi dispense de celui de l'acide chromique, composé assez dispendieux.

Après pulvérisation de ce sel, produite par fusion et refroidissement, nous le traitons à chaud dans une capsule, suivant le *modus operandi* indiqué par Lœwel [1]. A cet

---

[1] Lœwel, *Sur l'action que le fer et le zinc exercent sur les dis-*

effet nous dissolvons 735gr de bichromate dans un mélange de 2250cc d'acide chlorhydrique fumant et de 7500cc d'eau distillée; puis, nous réduisons par l'alcool (environ 300cc). Cette quantité d'alcool est suffisante quand l'opération a été effectuée avec assez de ménagement pour prévenir la volatilisation de ce liquide; après réduction, on concentre jusqu'à 1000cc, puis on laisse refroidir. L'alcool restant et les produits de son oxydation sont éliminés et la majeure partie du chlorure de potassium formé dans l'opération cristallise. On décante, on essore le chlorure à la trompe, on le lave avec aussi peu que possible d'eau distillée froide, et l'on amène la solution chromique, additionnée de l'eau de lavage, au volume de 2lit. Cette solution renferme ainsi 13gr de chrome par 100cc. C'est la concentration qui nous a paru la plus pratique, pour la bonne marche des opérations ultérieures.

Ces opérations doivent être effectuées au sein d'une atmosphère d'acide carbonique ou d'hydrogène ammoniacal bien privée de toute trace d'oxygène.

Nous avons utilisé des gaz préparés de la manière suivante :

1° L'acide carbonique, produit par le marbre et l'acide chlorhydrique, est lavé à l'eau bouillie, débarrassé de l'oxygène dans deux barboteurs contenant du chlorure chromeux en solution concentrée, des traces d'acide chlorhydrique qu'il a pu entraîner, dans un flacon contenant du bicarbonate de soude et de l'eau bouillie, puis séché sur du carbonate de potassium.

2° L'hydrogène, préparé par le zinc et l'acide sulfurique au dixième, est purifié par les méthodes ordinaires, débarrassé aussi de l'oxygène par le chlorure chromeux concentré, chargé de gaz ammoniac par son passage dans

---

solutions des sels de sesquioxyde de chrome (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LX, p. 54; 1854).

un barboteur contenant une solution concentrée [1] d'ammoniaque et séché sur de la potasse fondue.

Préparation du chlorure chromeux. — Dans un ballon traversé par un courant d'acide carbonique on place la solution chromique, un peu d'acide chlorhydrique concentré, du zinc grenaillé de la Vieille-Montagne en excès, soit 300gr. Ce ballon est fermé par un bouchon livrant passage à deux tubes pouvant y glisser à frottement doux et courbés extérieurement à angle droit.

Il se dégage de l'hydrogène, qui réduit la solution de sesquichlorure en régénérant de l'acide chlorhydrique réagissant à son tour sur le zinc. Cette méthode, indiquée dans ses grandes lignes par Debray pour réduire le sesquichlorure de chrome, a été aussi utilisée par M. H. Moissan [2] dans ses recherches sur les composés chromeux. La masse s'échauffe, mousse beaucoup et il est quelquefois nécessaire de refroidir le ballon pour éviter la sortie de la solution.

Préparation de l'acétate chromeux. — Quand la liqueur est devenue d'un beau bleu et qu'il ne se dégage plus d'hydrogène au sein du liquide, c'est-à-dire quand l'acide chlorhydrique a été saturé par le zinc, on fait, au moyen du jeu des tubes et de la pression de l'appareil à acide carbonique, arriver la solution filtrée du chlorure chromeux, au fond d'un flacon de 7lit à 8lit contenant 4lit d'une solution dans l'eau bouillie, saturée d'acide carbonique, d'un excès d'acétate de soude, soit 1500gr.

Cet excès est destiné à saturer l'acide chlorhydrique ayant pu échapper à l'action du zinc et qui réagirait sur l'acétate chromeux, en régénérant le chlorure.

---

(1) On prépare cette solution ainsi qu'une solution alcoolique ammoniacale utilisée dans le cours de ces recherches, en saturant de l'eau et de l'alcool bouillis par du gaz ammoniac ayant barboté dans plusieurs flacons contenant une solution d'acétate chromeux dans l'ammoniaque concentrée.

(2) H. Moissan, *loc. cit.*

La filtration du chlorure chromeux, destinée à retenir le zinc qui pourrait être entraîné, est opérée par le passage de la solution sur du coton de verre tassé au fond d'un tube effilé interposé entre le ballon à chlorure chromeux et le flacon à acétate de sodium.

Dès l'arrivée du chlorure chromeux au contact de l'acétate de sodium, il se forme par double décomposition un précipité rouge d'acétate chromeux et du chlorure de sodium qui reste en solution; on termine la réaction en agitant le flacon; on obtient ainsi, outre le précipité d'acétate chromeux, une solution renfermant des chlorures de zinc, de potassium et de sodium, de l'acétate de sodium, de l'acétate chromeux et généralement un peu d'acide acétique libre. On peut laver le précipité, par décantation, dès sa préparation, mais nous avons observé qu'il était préférable d'attendre quelques jours, l'acétate chromeux étant alors bien moins soluble dans les eaux de lavage. Ce phénomène est peut-être dû à une polymérisation de ce composé.

Les lavages, effectués avec de l'eau bouillie froide et saturée d'acide carbonique, sont poursuivis jusqu'à ce que la solution oxydée à chaud par l'acide azotique ne précipite plus par l'azotate d'argent; 10 à 12 lavages sont généralement suffisants.

On conserve le produit sous une couche d'eau bouillie saturée d'acide carbonique, dans des flacons remplis dans une atmosphère d'acide carbonique et exactement pleins.

Toutes ces opérations ayant été convenablement effectuées, on obtient un produit pur ne contenant pas de composé chromique; c'est celui que nous allons utiliser dans nos réactions ultérieures.

CARBONATES DOUBLES DU PROTOXYDE DE CHROME ET D'UN ALCALI.

Berzélius, dans son *Traité de Chimie,* indique qu'en faisant réagir le carbonate de potassium sur le carbonate

de cuivre on obtient un carbonate double de cuivre et de potassium. H. Sainte-Claire Deville, dans deux Mémoires sur les combinaisons des carbonates métalliques avec ceux de potasse de soude et d'ammoniaque ([1]), donne un mode de préparation des carbonates doubles, en partant des azotates métalliques et des carbonates neutres, sesquicarbonates ou bicarbonates alcalins.

Enfin, après nos premières Notes sur l'action des carbonates alcalins sur l'acétate chromeux ([2]), publiées en février 1896 et décembre 1897, M. Reynolds décrit, en avril 1898 ([3]), une méthode générale de préparation des carbonates doubles par l'action des carbonates alcalins sur les acétates métalliques.

Généralités. — Si sur de l'acétate chromeux humide on fait agir une solution de carbonate alcalin dans l'eau bouillie, on observe que l'acétate entre rapidement en solution et qu'il ne tarde pas à se former un précipité cristallin de carbonate double du protoxyde de chrome et de l'alcali employé.

CARBONATE DOUBLE DE PROTOXYDE DE CHROME ET DE POTASSIUM.

Le carbonate chromeux forme avec le carbonate de potassium un composé susceptible de deux états d'hydratation : l'un jaune, l'autre rouge brun.

HYDRATE JAUNE.

Préparation. — L'appareil dont nous nous sommes servi consiste en un flacon à tubulure latérale maintenu renversé. Dans ce flacon, constamment traversé de gaz

---

([1]) H. Sainte-Claire Deville, *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, t. XXXIII, p. 75, et t. XXXIV, p. 330.
([2]) *Comptes rendus,* t. CXXII, p. 474, et t. CXXV, p. 1177.
([3]) *Chemical Society,* avril 1898, p. 262.

carbonique, on fait arriver, au moyen d'un jeu de tubes semblable à celui décrit antérieurement, une certaine quantité d'acétate chromeux en suspension dans l'eau. Après dépôt du sel, on décante la partie surnageante au moyen d'un tube glissant à frottement doux dans le bouchon qui ferme le goulot du flacon, puis on introduit sur l'acétate une solution au cinquième, dans l'eau bouillie, de carbonate de potassium. Par agitation, l'acétate chromeux se dissout et il se précipite aussitôt une poudre jaune cristallisée. La concentration ci-dessus est importante à observer, car, avec des liqueurs plus riches en carbonate de potassium, le sel se dépose trop lentement, et avec des solutions plus étendues, il reste complètement dissous. Quand le sel s'est bien rassemblé, on décante les eaux-mères, on lave le produit avec de l'eau bouillie froide employée en petite quantité, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus d'acétate de potassium, puis avec de l'alcool à 98° centésimaux et l'on continue jusqu'à ce que l'alcool sorte de l'appareil au même titre. Après une dernière décantation, on sèche le produit dans le flacon même en plaçant ce dernier au-dessus d'un bain-marie contenant de l'eau en pleine ébullition.

On peut aussi préparer ce corps en remplaçant le carbonate neutre de potassium par du bicarbonate. Dans ce cas, la matière mousse beaucoup, la moitié de l'acide carbonique du bicarbonate se dégageant au moment de la réaction ; il est donc nécessaire d'employer un appareil de plus grande dimension.

Cependant, la mousse peut être évitée en grande partie si l'on fait arriver doucement sur le sel humide une solution tiède et saturée de bicarbonate de potassium. Le liquide pénètre alors peu à peu la masse et le dégagement du gaz carbonique se fait plus régulièrement.

Propriétés. — Ce sel est une poudre de couleur jaune très voisine de celle de l'oxalate ferreux; au microscope,

il se présente sous la forme de prismes hexagonaux jaune citron.

Il est soluble dans l'eau qu'il colore en jaune brun. Les solutions ainsi obtenues déposent peu à peu le sel qu'elles renferment et se décolorent. Si l'on essaye de reprendre le dépôt par de l'eau bouillie, on voit que sa solubilité a beaucoup diminué et a pu même devenir nulle après quelques mois, par suite, croyons-nous, d'un phénomène de polymérisation. Indépendamment de cette polymérisation, certains agents et en particulier le carbonate de potassium, ajoutés dans la solution de ce sel, en déterminent une précipitation partielle et même totale, si l'addition en est suffisante.

Mettant à profit ces remarques, on peut, afin d'avoir un meilleur rendement dans la préparation, employer un excès de carbonate de potassium et conserver quelque temps sur ses eaux-mères le carbonate double avant de procéder aux lavages, effectués les premiers avec une solution de carbonate de potassium puis avec de l'eau bouillie pure, dès l'élimination totale de l'acétate de potassium formé dans la réaction.

Ce sel est un réducteur énergique : il décompose l'eau avant la température de l'ébullition en mettant l'hydrogène en liberté.

Chauffé dans le vide ou dans un courant de gaz inerte, il jouit de la propriété de devenir brun, puis de reprendre sa couleur primitive par le refroidissement. Ce phénomène se poursuit jusque vers 280°, température à laquelle le sel se décompose.

Chauffé dans un courant de chlore sec, il fournit du chlorure de chromyle.

L'hydrogène sulfuré l'attaque vers 250° avec formation du sulfure en poudre rouge à aspect cristallin signalé par M. H. Moissan (1); stable pendant quelque temps dans

(1) H. Moissan, *Sur les sulfures et séléniures de chrome* (*Comptes rendus*, t. XC, p. 817).

l'air sec, il s'oxyde de suite dans l'air humide avec formation de sesquioxyde de chrome hydraté.

Chauffé à l'air, il fournit le chromate correspondant.

Enfin les acides étendus le dissolvent à l'abri de l'air en donnant des solutions bleues.

Analyse. — Calciné dans un courant d'air sec et privé d'acide carbonique, ce sel nous a fourni l'eau et l'acide carbonique recueillis respectivement sur de la ponce sulfurique et dans une solution de potasse caustique. Dans le chromate de potassium qui forme le résidu, le chrome a été déterminé à l'état d'oxyde après précipitation par l'azotate mercureux, puis la potasse sous forme de sulfate, après élimination du mercure par l'hydrogène sulfuré.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	I.	II.	Théorie pour 100.
CO^2.......	31,70	31,92	31,76
K.........	28,01	27,98	28,15
Cr.........	18,76	18,89	18,77
H^2O......	9,70	9,91	9,74

Ces résultats conduisent à la formule

$$(CO^3K^2CO^3Cr)^2, 3H^2O.$$

HYDRATE ROUGE.

On obtient l'hydrate rouge en plaçant dans de l'eau bouillante le sel jaune et en faisant traverser le tout par un courant prolongé d'acide carbonique. Le sel jaune se transforme ainsi peu à peu en un composé rouge brique. Cette transformation s'effectue encore dans l'alcool à 60°.

Malheureusement l'attaque n'est que superficielle et le produit de l'action n'a pas une composition constante.

Ce corps rouge brique peut être préparé directement en faisant agir sur l'acétate chromeux humide une solution au trentième de carbonate de potassium employée en quantité strictement nécessaire. C'est, dans ce cas, un

précipité rouge se détruisant par les lavages et dont l'analyse n'a pu être faite.

Comme le précédent, cet hydrate décompose l'eau avant 100°.

Le sel double jaune de potassium correspond à un hydrate de carbonate de potassium décrit par Stædeler et ayant pour formule $(CO^3K^2)^2, 3H^2O$. Il en est de même pour les composés du sodium et de l'ammonium que nous allons décrire, et qui correspondent au carbonate de sodium à 10 molécules d'eau, au carbonate de sodium à une molécule d'eau et au carbonate neutre d'ammonium cristallisé à une molécule d'eau, obtenu par M. Divers. Ce parallélisme doit, en conséquence, vraisemblablement se continuer pour le sel rouge du potassium dont nous n'avons pu faire l'analyse, parallélisme qui autoriserait à prévoir, pour le carbonate de potassium, un autre hydrate plus riche en eau que celui décrit par Stædeler.

CARBONATE DOUBLE DE PROTOXYDE DE CHROME ET DE SODIUM.

Nous avons pu préparer et étudier deux hydrates du composé résultant de l'union du carbonate de protoxyde de chrome et du carbonate de sodium :

1° Un hydrate rouge à 10 molécules d'eau ;

2° Un hydrate jaune à une molécule d'eau.

HYDRATE ROUGE.

Préparation. — Dans le flacon tubulé de l'appareil déjà décrit, on fait passer un courant de gaz carbonique, puis on y introduit une certaine quantité de suspension d'acétate chromeux.

Après dépôt du sel, on décante la partie limpide, puis on fait arriver sur l'acétate une solution tiède de carbonate de sodium préparée avec de l'eau bouillie. Par agi-

tation, l'acétate se dissout et le sel double se dépose plus ou moins rapidement suivant la concentration de la solution sodique. La concentration qui nous a donné les meilleurs résultats est celle obtenue en dissolvant 400gr de carbonate sodique à 10 molécules d'eau dans une quantité d'eau suffisante pour faire un litre de liqueur. Après décantation de l'eau-mère du carbonate double, on le lave avec une solution de carbonate de sodium jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus d'acétate de sodium, puis avec de l'eau bouillie pure. On continue alors les lavages en remplaçant l'eau bouillie par de l'alcool à 98° jusqu'à ce que cet alcool sorte de l'appareil au même titre. On ajoute alors sur le produit encore de l'alcool à 98°, mais saturé d'acide carbonique, et l'on fait passer le tout en agitant dans un tube de fort diamètre plein d'acide carbonique et muni, à une de ses extrémités, d'un disque percé pour filtration. Ce tube est mis en communication avec une trompe à vide; il est ainsi facile d'essorer le corps dans un courant d'acide carbonique. Quand le sel n'abandonne plus d'alcool, on débouche le tube qui le contient et l'on fait rapidement tomber le produit dans un seau de verre où arrive constamment du gaz carbonique sec. Dès que le composé commence à s'effleurir, on introduit dans le seau de petits tubes fermés à une extrémité, on y fait passer le sel double et l'on scelle à la lampe. De même que pour le sel correspondant du potassium, nous avons préparé ce composé en faisant réagir, sur l'acétate humide, une solution tiède et saturée de bicarbonate de sodium. L'effervescence qui se produit peut aussi être évitée de la même manière.

Propriétés. — Ce sel ainsi préparé est une poudre rouge brun; au microscope il se présente sous la forme de losanges tabulaires, tantôt isolés, tantôt groupés à la manière des feuillets d'un livre. C'est un réducteur énergique. Il décompose l'eau un peu avant 100° avec dégagement de

gaz hydrogène et carbonique. Placé dans le vide, il perd de l'eau à la température ordinaire; à 100°, il donne le sel à une molécule d'eau. Il est soluble dans l'eau froide. Cette solubilité, très grande au moment de sa préparation, diminue avec le temps; si l'on essaye, en effet, de dissoudre du sel préparé depuis quelque temps, on n'obtient qu'une liqueur colorée en jaune pâle, alors que les solutions obtenues au moment de sa préparation sont brunes, presque noires. Ces solutions, abandonnées à elles-mêmes à l'abri de l'oxygène, ne tardent pas à se décolorer en déposant peu à peu le sel qu'elles contiennent.

Le carbonate de sodium diminue aussi la solubilité de ce corps et peut même l'annihiler complètement s'il est ajouté en quantité suffisante. Il convient donc, dans la préparation de ce composé, d'employer un excès de la solution de carbonate afin d'avoir le rendement maximum. Les eaux-mères, de couleur très foncée quand on n'emploie que la quantité de sel sodique nécessaire à la réaction, deviennent dans ce cas tout à fait incolores, puis se colorent graduellement à mesure de l'élimination dans les eaux de lavage de l'excès de sel sodique, le sel double entrant alors de plus en plus en solution.

Exposé dans l'air sec, il s'effleurit rapidement, puis se transforme en sesquioxyde hydraté et carbonate de sodium.

Dans l'air humide, il s'oxyde de suite avec un notable dégagement de chaleur.

A la température ordinaire, le chlore le transforme en sesquioxyde avec départ de gaz carbonique.

L'hydrogène sulfuré est, à froid, sans action sur lui. Chauffé dans un courant de ce gaz ou de gaz inerte, il se transforme à 100° en sel à une molécule d'eau.

Enfin les acides sulfurique et chlorhydrique étendus le dissolvent en donnant des solutions bleues.

Analyse. — Le sel, chauffé d'abord doucement pour éviter la formation d'oxyde salin, puis calciné dans un

courant d'air sec et privé d'acide carbonique, nous a fourni l'eau, l'acide carbonique, qui ont été recueillis comme dans le cas du sel de potassium. Le chrome a été dosé dans le résidu formé de chromate de sodium, à l'état de sesquioxyde, après précipitation par l'azotate mercureux.

Dans les liqueurs filtrées, débarrassées du mercure par l'hydrogène sulfuré, nous avons déterminé le sodium à l'état de sulfate. Les résultats obtenus sont les suivants :

	I.	II.	Calculé pour 100.
CO^2........	21,98	22,31	22,11
Cr.........	13,14	12,99	13,06
Na.........	11,80	12,01	11,55
H^2O.......	45,04	44,97	45,22

Ces résultats conduisent à la formule

$$CO^3Cr\,CO^3Na^2, 10H^2O.$$

HYDRATE JAUNE.

Préparation. — A froid, dans un courant de gaz inerte bien sec, le sel rouge perd 9 molécules d'eau. L'opération est rapide si l'on opère à 100°; on place dans un tube en V le sel à 10 molécules d'eau et l'on maintient l'appareil dans un vase contenant de l'eau bouillante jusqu'à ce que le composé soit devenu jaune. On laisse refroidir dans le courant gazeux et l'on termine la dessiccation dans le vide, sur l'acide sulfurique, jusqu'à poids constant.

Propriétés. — Ce composé est bien une combinaison et non le résultat de la dissociation du précédent. Traité en effet par l'eau bouillie froide, il ne lui abandonne pas de sel alcalin.

C'est une poudre jaune dont les propriétés sont voisines de celles du sel brun. Chauffé dans le vide ou dans un courant de gaz inerte, il possède la propriété de changer de

couleur : il devient brun puis reprend sa couleur jaune par le refroidissement. Ce phénomène se poursuit jusque vers 300° où le sel se décompose en sesquioxyde vert et carbonate de sodium.

Chauffé à l'air en couche mince, il s'oxyde complètement en fournissant du chromate de sodium.

L'eau bouillie froide le transforme peu à peu en sel à 10 molécules d'eau.

Comme le sel brun, il décompose l'eau à 100°.

Assez stable en présence de l'air sec, il s'oxyde rapidement dans l'air humide avec formation de sesquioxyde bleu et mise en liberté du carbonate de sodium.

Chauffé dans un courant de chlore il fournit du chlorure de chromyle.

Vers 240° l'hydrogène sulfuré l'attaque avec formation du sulfure en poudre rouge à aspect cristallin analogue à celui donné par le sel de potassium.

Enfin, les acides sulfurique et chlorhydrique étendus le dissolvent en donnant des solutions bleues.

Analyse. — Cet hydrate a été, comme le précédent, calciné dans un courant d'air sec privé d'acide carbonique.

Les résultats obtenus :

	I.	II.	Calculé pour 100.
CO^2	37,34	37,61	37,28
Cr	22,16	22,01	22,03
Na	19,67	19,32	19,49
H^2O	7,86	7,48	7,62

assignent à ce composé la formule

$$CO^3Cr, CO^3Na^2, H^2O.$$

CARBONATE DOUBLE DE PROTOXYDE DE CHROME ET DE LITHIUM.

De même que les carbonates de potassium et de sodium, le carbonate de lithium réagit sur l'acétate chromeux ; il

ne nous a cependant pas été, jusqu'à présent, possible de préparer le sel double dans un état de pureté suffisante pour en faire l'analyse et pour en déterminer toutes les propriétés. Néanmoins, nous allons décrire les essais que nous avons tentés :

1° En faisant réagir à l'abri de l'air, sur l'acétate chromeux humide, la solution froide ou tiède de carbonate de lithium, préparée au moyen d'eau bouillie, nous n'avons obtenu aucun précipité, en raison, probablement de la dilution de la solution saturée employée. La liqueur limpide résultant de la réaction est jaune brun. Le sel qu'elle contient décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène, si l'on porte le liquide à l'ébullition.

En essayant de concentrer à froid cette solution, nous avons obtenu un dépôt jaune orangé, souillé par du carbonate de lithium qu'il nous a été jusqu'à présent impossible de séparer du sel double.

2° Un autre essai, fait avec une solution saturée de carbonate de lithium dans l'eau bouillie et saturée d'acide carbonique, nous a donné un précipité jaune orangé en même temps qu'un dépôt de carbonate de lithine et un dégagement de gaz carbonique.

Ce dépôt, examiné au microscope, contient des arborescences cristallines de couleur jaune brun.

CARBONATE DOUBLE DE PROTOXYDE DE CHROME ET D'AMMONIUM.

Le carbonate d'ammonium forme aussi avec le carbonate chromeux un sel double cristallisé que l'on peut obtenir par deux procédés.

Préparation A. — Dans le flacon tubulé de l'appareil employé pour obtenir le composé rouge du sodium, on fait passer un courant d'hydrogène ammoniacal, obtenu comme il a été indiqué plus haut, puis on fait réagir un

excès d'une solution de carbonate neutre d'ammonium sur de l'acétate chromeux humide.

La solution qui paraît donner les meilleurs résultats est obtenue en sursaturant par l'acide carbonique 20^{cc} d'ammoniaque concentrée étendue d'une petite quantité d'eau, ajoutant 20^{cc} de la même solution ammoniacale et diluant à 150^{cc}. La liqueur ainsi préparée contient environ $\frac{1}{7}$ de carbonate neutre d'ammonium.

On laisse le sel en contact avec ses eaux-mères durant quelques jours, puis on le débarrasse de l'acétate d'ammonium formé, en le lavant d'abord avec une solution de carbonate d'ammonium puis avec de l'eau bouillie ammoniacale. On remplace l'eau ammoniacale par de l'alcool à 98°, contenant lui-même un peu de gaz ammoniac; puis en agitant on fait passer le sel dans le tube filtrant placé à la suite du flacon tubulé, en opérant comme on l'a fait pour le sel rouge de sodium. Quand l'alcool introduit ressort au même titre, on essore à la trompe, on traite plusieurs fois le produit par de l'éther anhydre pour éliminer l'alcool, on essore et l'on chasse l'éther dans le tube même, à la température ordinaire, à l'aide du courant gazeux. La solution de carbonate neutre utilisée pour cette préparation peut être remplacée :

1° Par une liqueur contenant sous le même volume un poids de sesquicarbonate, soit 33^{gr}, équivalent à celui du carbonate neutre employé;

2° Par une solution saturée de bicarbonate d'ammonium. Dans ces deux cas, il y a dégagement d'acide carbonique.

Préparation B. — Dans le même appareil, traversé par un courant d'hydrogène, on fait arriver une certaine quantité de suspension d'acétate chromeux; on laisse reposer, on décante; puis, par agitation, on dissout le sel avec la plus petite quantité possible d'ammoniaque concentrée; la liqueur ainsi obtenue est d'un beau bleu céleste.

« On peut aussi, pour faire cette solution, employer de l'alcool ammoniacal concentré préparé suivant le *modus faciendi* décrit précédemment. »

On substitue alors, au courant d'hydrogène, un courant de gaz carbonique et l'on voit peu à peu se déposer au fond du ballon une poudre cristalline. On arrête le courant de gaz carbonique avant la saturation complète et l'on rétablit le courant d'hydrogène. On décante de suite les eaux-mères, puis on continue la série des opérations comme dans le cas précédent.

Cette méthode de préparation, moins rapide que la première, donne en outre un rendement inférieur et fournit un produit plus oxydable, en raison de l'obligation où l'on se trouve d'empêcher la polymérisation du sel en le laissant sur ses eaux-mères, afin d'éviter la décomposition spontanée de la solution ammoniacale d'acétate chromeux.

Propriétés. — Le carbonate chromeux ammoniacal est une poudre jaune, cristallisée. Au microscope, ces cristaux ressemblent beaucoup à ceux d'acide urique; ils forment comme eux des groupements en houppes tout à fait caractéristiques.

Il est soluble dans l'eau qu'il colore en jaune. Les solutions ainsi obtenues présentent toutes les propriétés des solutions correspondantes des composés du potassium, du sodium et du lithium.

Ce sel est aussi un réducteur énergique; il décompose l'eau bouillante avec dégagement d'hydrogène.

Dans l'air à froid, il donne de suite de l'hydrate bleu de sesquioxyde de chrome en perdant de l'ammoniaque. Dans l'air et dans l'hydrogène à chaud, il perd d'abord du gaz ammoniac, puis donne du sesquioxyde vert sur lequel on remarque le phénomène de l'incandescence.

Cette perte de gaz ammoniac nous avait permis d'espérer obtenir la dissociation totale du sel en carbonate d'ammonium volatil et en carbonate chromeux.

A cet effet, nous avons chauffé le sel dans un courant de gaz inerte jusqu'à la formation de sesquioxyde; à ce moment, il renferme encore de l'ammoniaque.

Dans le vide à froid et dans le vide à chaud il ne se dissocie complètement qu'à la température de 140° où il se décompose avec formation d'oxyde chromique hydraté.

Le chlore l'attaque au rouge sombre en produisant du chlorure chromique anhydre.

Vers 105°, l'hydrogène sulfuré le transforme en un sulfure noir cristallisé qui, chauffé au rouge sombre, abandonne du soufre.

A l'abri de l'oxygène, les acides sulfurique et chlorhydrique étendus le dissolvent en donnant des liqueurs bleues.

Analyse. — Le chrome a été dosé à l'état d'oxyde après attaque au rouge par l'azotate et le carbonate de potassium, précipitation par l'azotate mercureux en liqueur acétique et calcination.

L'ammoniaque a été déterminée volumétriquement par la méthode de M. Schlœsing.

L'acide carbonique a été pesé après décomposition du sel par l'acide sulfurique et absorption par la potasse du gaz dégagé.

L'eau a été déterminée par différence après calcination du sel dans un courant d'air sec, absorption par l'acide sulfurique concentré de l'eau et de l'ammoniaque et pesée.

En opérant de la façon suivante, on peut, avec une seule prise d'essai, avoir tous les éléments du calcul : la prise d'essai est placée dans un petit tube à ampoule que l'on tare vide et avec le sel, ce qui donne le poids du sel. On chauffe dans un courant d'air sec et privé d'acide carbonique, jusqu'à incandescence de l'oxyde.

L'eau et l'ammoniaque sont recueillis dans deux tubes contenant le premier de l'acide sulfurique titré, le second de la ponce sulfurique; on pèse, ce qui donne le poids de

l'eau et de l'ammoniaque. Un dosage volumétrique de l'acide sulfurique non saturé contenu dans le premier tube permet de calculer le poids de l'ammoniaque.

L'acide carbonique est absorbé par de la potasse et pesé.

Enfin le chrome est fourni par le poids du sesquioxyde contenu dans le petit tube à ampoule.

Comme on le voit, l'eau est encore dans cette méthode dosée par différence.

Ces dosages nous ont fourni les résultats suivants :

	I.	II.	III.	Calculé pour 100.
Cr......	22,41	22,96	23,02	23,00
AzH^3....	15,10	14,92	14,80	15,04
CO^2.....	38,50	38,74	39,01	38,92
H^2O....	8,02	8,51	7,90	7,96

qui conduisent à la formule

$$CO^3Cr, CO^3(AzH^4)^2, H^2O.$$

C'est le premier sel double ammoniacal du protoxyde de chrome obtenu jusqu'ici.

ACTION DES CARBONATES ALCALINO-TERREUX SUR L'ACÉTATE CHROMEUX.

Avec des carbonates de baryum, de strontium et de calcium récemment précipités et bien lavés, nous avons préparé des solutions saturées dans l'eau bouillie chargée d'acide carbonique.

Ces solutions, agitées à l'abri de l'air avec de l'acétate chromeux humide, n'ont produit aucun dégagement gazeux appréciable, et les solutions des carbonates sont restées incolores, même après plusieurs jours de contact.

Les carbonates alcalino-terreux ne paraissent donc pas former de combinaisons avec le carbonate chromeux.

CARBONATE DOUBLE DE PROTOXYDE DE CHROME ET DE MAGNÉSIUM

Le carbonate de magnésium se combine avec le carbonate chromeux.

Si l'on met, en effet, en contact d'acétate chromeux humide une solution saturée d'hydrocarbonate de magnésium dans l'eau chargée d'acide carbonique, il y a réaction avec précipitation d'un corps rouge brun et dégagement de gaz carbonique. L'analyse de ce composé n'a pu être faite, car en même temps qu'il se précipite, il y a dépôt de carbonate de magnésium dont nous n'avons pu encore obtenir la séparation d'une manière satisfaisante.

Ce composé rouge décompose aussi l'eau à l'ébullition avec dégagement d'hydrogène.

DEUXIÈME PARTIE.

HYDRATES DE L'OXYDE SALIN DE CHROME.

Les différents carbonates doubles du protoxyde de chrome, dont nous venons de décrire les préparations et les propriétés, nous ont tous donné, avec l'eau à l'ébullition, la même réaction. Tous ces carbonates, traités à l'abri de l'air par l'eau bouillante, fournissent en effet un oxyde de chrome hydraté que l'analyse nous a démontré être un oxyde salin renfermant 3 molécules d'eau.

Peligot [1] avait déjà indiqué l'existence d'un hydrate d'oxyde salin, renfermant une molécule d'eau.

L'hydrate obtenu est donc différent de celui qui a été décrit par Peligot; de plus, il ne renferme pas d'alcali comme ce dernier. Nous avons pensé qu'il était intéressant de faire connaître sa préparation et ses propriétés.

---

(1) *Loc. cit.*

Préparation. — Nous avons utilisé l'appareil qui nous a servi à préparer les composés doubles du sodium et de l'ammonium, en remplaçant toutefois le flacon tubulé par un ballon fermé par un bouchon, livrant passage à deux tubes pouvant y glisser à frottement doux et courbés à angle droit. L'appareil étant traversé par un courant d'acide carbonique bien privé d'oxygène, on introduit dans le ballon une certaine quantité d'un des sels doubles du protoxyde de chrome ([1]), puis on fait arriver sur le produit, au moyen des tubes abducteurs, de l'eau bouillante et l'on continue l'ébullition une demi-heure environ. Dès l'arrivée de l'eau, le sel se décompose en perdant de l'acide carbonique et de l'hydrogène; pour terminer rapidement la réaction, il est cependant utile de porter à l'ébullition comme il est indiqué ci-dessus : « Dans cette préparation, il se forme, sur le fond et les parois du ballon en contact avec le liquide, un dépôt parfaitement transparent, et de couleur jaune orangé. Ce dépôt, lavé après refroidissement et séché, ne s'oxyde pas à la température ordinaire et forme sur le verre une couche continue et fortement adhérente; cette couche donne l'illusion d'un verre jaune ordinaire.

On fait ensuite passer l'oxyde, en agitant, dans le tube fil-

---

([1]) Celui qui nous a donné les meilleurs résultats est le sel double de potassium. On peut opérer sans passer au préalable par le sel double; il suffit de faire arriver dans le ballon les matières nécessaires à la préparation de ce sel. Si dans le ballon on place de l'eau, un poids très faible de carbonate de potassium ou de sodium, et que l'on fasse bouillir, on peut, en ajoutant l'acétate chromeux à mesure de la transformation de celui de l'addition précédente, préparer ainsi une quantité illimitée d'oxyde salin. Cette remarque est applicable à tous les composés doubles que nous venons d'étudier sauf au sel ammoniacal; si l'on introduit, en effet, dans l'appareil de l'acétate chromeux, de l'eau et du carbonate d'ammonium, et que l'on fasse bouillir, on obtient du sesquioxyde. Cette anomalie résulte de la dissociation de l'acétate d'ammonium formé, dont l'acide donne du sesquioxyde en réagissant sur l'oxyde salin à mesure de sa formation.

trant qui termine l'appareil; puis, s'aidant de la trompe à vide, on lave le produit à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le chlorure de baryum. On obtient ainsi un corps rouge brique que l'on dessèche à 100° dans le tube même. Durant cette dessiccation, on s'aperçoit que le corps change de couleur et devient jaune brun en perdant de l'eau. Cette transformation se fait progressivement dans le sens de l'arrivée du courant gazeux, et la surface de séparation des deux couches est assez nette.

Si l'on arrête l'opération avant que cette transformation soit complète, on peut, après refroidissement, prélever au voisinage immédiat de la surface de séparation des échantillons de corps rouge brique ([1]).

Des analyses, effectuées sur des prises d'essai provenant de plusieurs expériences, nous autorisent à croire que ce corps rouge brique, instable, est un hydrate de l'oxyde salin à 4 molécules d'eau.

HYDRATE JAUNE BRUN.

Ce corps peut être obtenu plus rapidement en fermant l'une des extrémités du tube contenant le corps rouge brique, le plaçant dans l'eau bouillante et faisant le vide par l'autre extrémité jusqu'à ce que le corps ne perde plus d'eau.

Propriétés. — Cet hydrate ne peut être confondu avec le précédent. En effet, si on le met en présence d'eau bouillie, au sein d'une atmosphère inerte, il reste jaune brun. De plus, il ne reprend pas, même après plusieurs mois, l'eau d'hydratation qu'il a perdue. Il se présente sous la forme d'une poudre jaune brun de densité 3,49.

([1]) Nous avons essayé d'effectuer cette dessiccation à basse température et avons encore obtenu le corps jaune brun.

Chauffé dans le vide, dans un courant de vapeur d'eau, de gaz chlorhydrique ou de gaz inerte, il donne, vers 250°, sans incandescence, du sesquioxyde de chrome avec départ d'hydrogène.

Le chlore l'attaque au rouge sombre avec dégagement de vapeur d'eau, de chlorure de chromyle et de gaz chlorhydrique; c'est là une réaction de l'ordre de celle qui a déjà été indiquée par M. H. Moissan [1].

Assez stable à l'air quand il est sec, il s'oxyde rapidement en présence de l'eau. Cette oxydation est d'autant plus vive que le composé est plus récemment préparé.

Chauffé à l'air, il donne de suite, sans incandescence, du sesquioxyde de chrome.

L'hydrogène sulfuré le transforme avant le rouge sombre en un sulfure cristallisé.

C'est un réducteur énergique. Mis au contact d'acide sulfurique étendu, il le réduit vers + 40°. Cette réduction peut aller jusqu'à la formation d'hydrogène sulfuré, si l'oxyde est ajouté en quantité suffisante.

Traité à chaud par l'acide chlorhydrique concentré, il fournit un mélange de chlorure chromeux et de chlorure chromique. La formation du sel chromeux peut être mise en évidence de la façon suivante : dans un tube traversé par un courant d'acide carbonique, on place du sesquichlorure de chrome anhydre et de l'acide chlorhydrique concentré, puis on fait bouillir; il n'y a pas solution. Si l'on ajoute alors une petite quantité d'oxyde salin, le sesquichlorure entre rapidement en solution. On sait que cette solubilité est caractéristique des sels de protoxyde de chrome.

Toutes les tentatives que nous avons faites en vue de le déshydrater complètement sans le décomposer, ou d'obtenir l'hydrate de Peligot, ne nous ont donné aucun résultat.

---

(1) *Comptes rendus*, t. XC, p. 1357.

Analyse. — Nous avons utilisé le procédé ainsi décrit par Peligot ([1]). On pèse l'eau qu'abandonne un poids connu de l'oxyde lorsqu'on le chauffe dans un courant de gaz carbonique sec; on pèse également le résidu et l'on mesure le volume d'hydrogène qui provient de l'eau décomposée par suite de l'oxydation du protoxyde.

Cette méthode analytique donne, dans une seule opération, tous les éléments du calcul. L'hydrogène fait connaître : d'une part, le poids d'oxygène nécessaire pour faire passer l'oxyde analysé à l'état de sesquioxyde; d'autre part, la quantité d'eau qui lui correspond et qui, ajoutée à celle que l'on a recueillie dans le tube, donne toute celle qui constitue l'hydrate et qui, soustraite du poids de la matière employée, donne le poids de l'oxyde anhydre. La pesée du sesquioxyde formé contrôle les résultats précédents.

Cette méthode nous a donné les résultats suivants, ramenés à 100 parties :

	H^2O recueillie et pesée.	Hydrogène ramené à 0° et 760mm.	Résidu calculé en chrome.
		cc	
I.	16,55	4075,7	56,65
II.	16,08	4063,4	57,19
III.	16,32	4057,7	56,42
Théorie.	16,42	4064,5	56,93

Le composé rouge brique nous a fourni les quantités d'eau suivantes :

I.	II.	III.	Théorie pour 100.
21,96	22,07	21,12	21,57

On voit donc que l'oxyde salin de chrome est susceptible de plusieurs états d'hydratation.

(1) *Loc. cit.*

1° Cr^3O^4, H^2O obtenu par Peligot;

2° $Cr^3O^4, 3H^2O$ que nous avons pu nettement déterminer;

3° $Cr^3O^4, 4H^2O$, hydrate instable auquel les analyses que nous en avons faites nous autorisent à donner cette formule.

CONCLUSIONS.

En résumé, nous avons étudié l'action, sur l'acétate chromeux, des carbonates alcalins, alcalino-terreux et de magnésium, étude qui nous a permis de préparer les carbonates doubles du protoxyde de chrome suivants :

a. Carbonate double de protoxyde de chrome et de potassium...........	$(CO^3Cr, CO^3K^2)^2, 3H^2O$
b. Carbonate double de protoxyde de chrome et de potassium..........	à formule indéterminée
a. Carbonate double de protoxyde de chrome et de sodium.............	$CO^3Cr, CO^3Na^2, 10H^2O$
b. Carbonate double de protoxyde de chrome et de sodium.............	CO^3Cr, CO^3Na^2, H^2O
Carbonate double de protoxyde de chrome et de lithium.............	à formule indéterminée
Carbonate double de protoxyde de chrome et d'ammonium...........	$CO^3Cr, CO^3(AzH^4)^2, H^2O$
Carbonate double de protoxyde de chrome et de magnésium..........	à formule indéterminée

Nous avons, en outre, montré que les carbonates alcalino-terreux ne forment point de combinaison avec le carbonate chromeux.

« Tous les carbonates doubles dont nous avons pu fixer la formule renferment le même nombre de molécules d'eau que les sels alcalins correspondants ; il nous est donc permis de prévoir, pour le carbonate de potassium, l'existence

d'un hydrate plus riche en eau que celui décrit par Stædeler. »

Enfin, nous avons obtenu deux nouveaux hydrates de l'oxyde salin de chrome :

1° $Cr^3O^4, 3H^2O$,

2° $Cr^3O^4, 4H^2O$.

RECHERCHES SUR LA SÉPARATION DES TERRES RARES;

Par M. G. URBAIN.

CHAPITRE I.

GÉNÉRALITÉS. — HISTORIQUE.

On a donné le nom de *terres rares* à un groupe d'éléments très nombreux et toujours associés dans la nature. Ces corps sont caractérisés par l'insolubilité de leurs oxalates en liqueur neutre ou faiblement acide. Au point de vue analytique, ils se placent entre les métaux alcalino-terreux et l'alumine.

De tous les éléments ce sont ceux dont les séparations présentent les difficultés les plus grandes. Le nombre, l'analogie des caractères, toutes les conditions défavorables semblent s'être réunies pour maintenir dans l'obscurité et la confusion ces terres qui, aujourd'hui, ne sont plus rares que de nom. Seuls, les premiers termes de la série, le thorium, le cérium, peuvent s'obtenir sans trop de difficultés; quant aux autres, ils apparaissent plutôt comme une série continue et sont comme un défi jeté aux lois fondamentales de la Chimie sur la constance des rapports stœchiométriques.

Aucune différence caractéristique, aucune fonction chi-

mique nette, dans l'état actuel de la Science, sur lesquelles on puisse baser une méthode rationnelle de séparation, mais seulement des différences de solubilité ou de basicité qui ne permettent d'obtenir des termes extrêmes qu'en très faible quantité par rapport à la masse totale. Et encore, que d'efforts et de patience faut-il déployer pour arriver à n'isoler que quelques-unes de ces substances ! Bien plus, l'emploi d'une méthode de fractionnement ne donne pas, en général, comme termes extrêmes, des corps définis, mais des groupes de corps, des mélanges plus simples que le mélange primitif, sur lesquels il faut ensuite appliquer d'autres méthodes. On subdivise continuellement la matière initiale en un grand nombre de fractions.

Le travail de la séparation présente des difficultés de plus en plus grandes à mesure qu'il s'effectue et finit par demeurer stationnaire.

On a atteint alors la limite de fractionnement que la méthode pouvait donner. Il faut changer de procédé et, par conséquent, négliger des termes intermédiaires sous peine de perdre l'avantage des fractionnements antérieurs. Et il est constant que l'on s'arrête le plus souvent dans cette voie lorsque l'on n'a plus entre les mains qu'une proportion insuffisante de matière pour pouvoir encore la fractionner.

On atteint donc, en général, des limites de fractionnements et c'est dans l'interprétation exacte de la nature de ces limites que réside toute la délicatesse de ce décevant problème qui a mis si fréquemment en défaut la perspicacité des chimistes.

Je pense que, pour résoudre efficacement l'une de ces questions, dont le nombre est presque aussi considérable que celui des méthodes que l'on emploie, il faut surtout éviter d'avoir une idée préconçue sur la nature des terres rares et la complexité de leurs composants. Il faut s'efforcer de rejeter systématiquement toute espèce d'hypothèse *a priori* et ne jamais quitter le terrain solide de l'obser-

vation pour le domaine fragile des préoccupations théoriques.

Un aperçu rapide de l'histoire des terres rares me dispensera d'ailleurs de développer outre mesure ces considérations générales.

COMPLEXITÉ DES TERRES RARES.

Parmi les terres rares, le thorium, le cérium s'obtiennent assez aisément à l'état de pureté.

Les autres terres ne peuvent être isolées qu'au prix des difficultés les plus grandes.

Jusqu'en 1878, le didyme fut considéré comme une substance homogène.

Des savants tels que Marignac (1), Clève (2), Bunsen (3), Nilson (4) ont étudié ses sels, déterminé son poids atomique, observé son spectre sans établir ou soupçonner la nature complexe de ce corps.

Le didyme, substance bien définie, avait tous les caractères d'un élément.

Delafontaine (5), le premier, soupçonna la complexité de ce corps et annonça que le didyme renfermait une substance nouvelle caractérisée par un spectre d'absorption particulier.

M. Lecoq de Boisbaudran (6) isola de la samarskite une terre à spectre d'absorption, de poids atomique 150, qu'il appela le *samarium*.

Delafontaine (7), reprenant ses recherches, annonça que sa terre était un mélange de samarium et d'une autre terre sans spectre d'absorption, pour laquelle il réserva le nom

(1) MARIGNAC, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, p. 30-56; 1873.
(2) CLÈVE, *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. II, p. 246-196; 1874.
(3) BUNSEN, *Ann. der phys. Pogg.*, p. 155-163; 1875.
(4) NILSON, *Berichte*, p. 659, 1875; p. 1058-1145; 1876.
(5) DELAFONTAINE, *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 634.
(6) LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 322.
(7) DELAFONTAINE, *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 63.

de *decipium* qu'il avait donné primitivement au mélange. Il paraît revendiquer la découverte du samarium et affirme que M. Lecoq de Boisbaudran n'aurait obtenu qu'un mélange analogue au sien.

D'autre part, Marignac ([1]), en étudiant le fractionnement des terres qui accompagnent la terbine et l'yttrium, établit l'existence de deux terres qu'il désigna par les symboles Y_α et Y_β.

Pour Delafontaine, Y_β serait du samarium et Y_α un mélange de decipium et de terbium.

M. Lecoq de Boisbaudran ([2]), qui a étudié l'Y_α de Marignac, conclut que cette substance était nouvelle et contenait au plus 10 pour 100 d'impuretés.

Cette terre a reçu le nom de *gadolinium*.

Le gadolinium et le decipium sont peut-être identiques.

L'homogénéité du samarium ne devait pas être de longue durée et a reçu des atteintes multiples.

M. Demarçay ([3]) est arrivé, par une série de fractionnements, à isoler du samarium une terre ne présentant plus que deux bandes de longueur d'onde $\lambda = 417$ et $\lambda = 374$.

Il désigna cette terre par le symbole S.

Krüss et Nilson ([4]), ayant observé des dissolutions qui ne présentaient que la bande $\lambda = 417$, désignèrent par Sm_α le corps caractérisé par cette bande.

Enfin M. Crookes ([5]), ayant suivi les fractionnements du samarium par l'examen des spectres de phosphorescence, conclut que le samarium de la gadolinite renferme trois composants G_ε, G_γ, G_θ caractérisés chacun par une bande de phosphorescence et que le samarium de la samarskite renferme, en outre, un quatrième composant S_δ.

([1]) MARIGNAC, *Arch. des Sc. phys. et nat.*, 3e série, p. 413; 1880.

([2]) LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 165.

([3]) DEMARÇAY, *Comptes rendus*, t. CII, p. 1552.

([4]) KRÜSS et NILSON, *Berichte*, t. XX, p. 2134.

([5]) CROOKES, *Proc. Roy. Soc.*, t. XL, p. 503. — *Ann. Gen. meeting*, march 21 ist; 1889.

M. Crookes, qui a vu dans le fractionnement d'un grand nombre de terres rares s'éliminer successivement les bandes de phosphorescence, admet qu'une bande est caractéristique d'un élément. Il doute qu'on puisse jamais séparer ces corps les uns des autres et il leur donne en attendant le nom de *méta-éléments*.

Je pense que cette théorie doit être rejetée : grâce aux recherches de M. Lecoq de Boisbaudran et à celles de M. Verneuil, on sait aujourd'hui que la phosphorescence est due à des traces d'impuretés et que les corps purs ne sont pas phosphorescents.

Krüss et Nilson, qui ont observé combien l'intensité relative des bandes d'absorption d'un même spectre peut varier pour des échantillons de provenances diverses, paraissent persuadés, comme M. Crookes, qu'une seule bande caractérise un élément.

L'opinion de Krüss et Nilson ne me semble pas être à l'abri de toute critique : en soumettant à des fractionnements analogues des terres brutes provenant de divers minéraux, les différences initiales que l'on observe dans l'absorption disparaissent graduellement et les spectres des fractions comparables deviennent identiques pour des corps tels que l'erbium ou le néodyme.

En 1885, M. Auer de Welsbach [1] montra que le didyme exempt de samarium se compose de deux terres : le néodyme à sels rouges et le praséodyme à sels verts.

Si l'on soustrait du spectre de l'ancien didyme les spectres de ces éléments, on constate qu'il reste deux bandes $\lambda = 462$, $\lambda = 475$, qui n'appartiennent ni à l'un, ni à l'autre des nouveaux didymes.

Auer aurait donc scindé le didyme en trois corps. M. Crookes admet que ces bandes appartiennent à des corps distincts et M. Demarçay à un même corps.

Par des séries de fractionnements du didyme, M. Crookes

---

[1] AUER DE WELSBACH, *Mon. chem.*, t. VI, p 477-491.

a éliminé successivement toutes les bandes du didyme caractéristiques de ses méta-éléments et a obtenu finalement un didyme ne présentant plus que la bande bleue du praséodyme $\lambda = 444$; et il désigne par D_a le corps auquel il attribue cette bande.

D'autre part, M. Demarçay a pu obtenir une dissolution dans laquelle les bandes $\lambda = 444$ et 469 étaient d'égale intensité quand, dans le spectre d'Auer, la bande $\lambda = 444$ présente une intensité bien supérieure à la bande $\lambda = 469$.

Il existerait donc au moins trois composants du praséodyme.

Krüss et Nilson admettent, à l'aide de concordances spectrales, l'existence d'au moins neuf composants du didyme Di_α, Di_β, ..., Di_x.

Enfin, par des considérations, spectrales encore, il est vrai, mais basées sur des faits totalement différents des précédents, M. H. Becquerel conclut également à la complexité du néodyme et du praséodyme.

M. Becquerel (¹) a étudié le spectre d'absorption des cristaux en lumière polarisée. Dans ces conditions, les cristaux cubiques présentent naturellement le même spectre dans toutes les directions, quelle que soit l'orientation des vibrations lumineuses.

Dans les cristaux uniaxes, on observe deux spectres différents pour les vibrations ordinaires et extraordinaires.

Les cristaux biaxes présentent trois spectres principaux qui ont leur maximum ou leur minimum quand la vibration lumineuse coïncide avec l'un des axes d'élasticité optique. C'est, du moins, ainsi que les choses se passent avec les cristaux du système orthorhombique. Avec les cristaux clinorhombiques, on observe un phénomène curieux qui n'est pas imposé par la symétrie cristalline; le maximum ou le minimum d'absorption ne correspond pas pour toutes

---

(¹) BECQUEREL, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6ᵉ série, t. IV, p. 170.

les bandes avec la direction des axes d'élasticité optique.

Diverses bandes ou divers groupes de bandes présentent des directions anomales d'absorption.

M. Becquerel interprète ce phénomène par l'hypothèse de la complexité élémentaire, parce qu'il est indépendant de la symétrie optique du cristal, et que parmi les bandes du sulfate de didyme, celles du praséodyme présentent des directions anomales d'absorption.

Les composants du didyme dont les sels sont isomorphes ne superposent pas nécessairement leurs axes d'élasticité optique (le phénomène ne peut être interprété par la dispersion des axes optiques) et chaque groupe de bandes devient maximum ou minimum suivant l'axe optique qui est propre à l'élément qui produit ces bandes. Parmi les bandes anomales du praséodyme M. Becquerel cite $\lambda = 469$ comme caractérisant un corps déjà signalé par M. Demarçay. De cette façon, le praséodyme contiendrait trois éléments distincts, le néodyme neuf, en tout douze corps.

Il me paraît nécessaire de donner au phénomène étudié par M. Becquerel quelque autre interprétation, puisque, d'après les plus récentes recherches de M. Demarçay, le néodyme est un élément unique à propriétés invariables.

Il serait rationnel de traiter ici le groupe des terbines, mais comme ces substances accompagnent toujours l'yttria dont elles sont très difficilement séparables, il est impossible de ne pas les mentionner en même temps que l'yttrium dans un exposé de l'histoire des terres rares.

Quand on fractionne les terres yttriques par une méthode quelconque mais efficace, les poids atomiques peuvent varier de 45 à 173. On obtient en général deux termes extrêmes dans un fractionnement, et l'on peut faire bien des hypothèses sur la nature des portions intermédiaires.

C'est de la sorte que Mosander ([1]), le premier, scinda

([1]) MOSANDER, *J. f. praktische Chemie*, t. XXX, p. 27; 1843.

l'yttria en trois substances : l'yttria vraie (p. a. 89), l'erbium (p. a. 170 env.) et la terbine intermédiaire ([1]).

Bahr et Bunsen ([2]), Clève et Hoglund ([3]) doutèrent de l'existence de la terre intermédiaire, en dépit de Delafontaine ([4]) qui maintint toujours son existence, opinion qui finit par prévaloir et que les travaux de Lawrence Smith ([5]), de Marignac et de M. Lecoq de Boisbaudran ([6]) ont mise hors de doute. Elle paraît se confondre finalement avec des substances que l'on désigna parfois par des noms nouveaux comme le *Mosandrum* de Laurence Smith et avec cette substance qui accompagne constamment l'yttrium d'après M. Lecoq de Boisbaudran et qui donne la phosphorescence Z_β.

M. de Boisbaudran admet que son poids atomique est au moins égal à 163 et qu'elle est accompagnée d'une autre terre donnant une bande $\lambda = 487$ et qu'il désigne par Z_δ.

Enfin, tout récemment, M. Demarçay ([7]) a isolé dans ce groupe, outre la terre Y_α de Marignac, une terre incolore sans spectre d'absorption qui ne peut être confondue avec aucune des terres précédentes et qu'il désigne par le symbole Σ.

Des groupes de l'yttria, le groupe erbique présente seul des bandes d'absorption.

Les terbines et l'yttrium sont toujours accompagnés des terres erbiques; mais, pour les chimistes qui, les premiers, fractionnèrent les terres yttriques, l'erbine était considérée comme homogène.

([1]) Mosander avait donné le nom d'*erbium* à la terre jaune sans spectre d'absorption. Berlin nomma ensuite *erbine* la terre rose à spectre d'absorption et réserva le nom de *terbine* pour la terre sans spectre d'absorption.

([2]) Bahr et Bunsen, *Ann. der Chim.*, p. 137; 1866.

([3]) Clève et Hoglund, *Bull. Soc. chim.*. 2e série, t. XVIII, p. 193.

([4]) Delafontaine, *Arch. des Sc. phys. et nat.*, t. XXI, p. 97 et t. XXII, p. 30.

([5]) Lawrence Smith, *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 146.

([6]) Lecoq de Boisbaudran, *Comptes rendus*, t. CII, p. 395.

([7]) Demarçay, *Comptes rendus*, p. 728; 1896.

Elle fut considérée ainsi jusqu'en 1878, époque à laquelle Delafontaine ([1]) pensa en avoir isolé un nouvel élément, le *philippium*. Le philippium n'existe pas, mais Delafontaine eut le mérite de susciter de nouvelles recherches sur les terres yttriques, et il résulta d'un grand nombre de travaux que l'erbine était le mélange le plus complexe dont les terres rares eussent donné l'exemple.

Soret ([2]) par des considérations spectrales admit dans l'erbine l'existence d'une terre à spectre d'absorption particulier qu'il distingua provisoirement par X.

Delafontaine annonça qu'il y avait identité entre son philippium et l'X de Soret. Clève nia cette identité. Marignac ([3]) tenta de retrouver le philippium de Delafontaine, et, fractionnant l'erbine, il en sépara une terre blanche sans spectre d'absorption et n'ayant d'ailleurs aucun rapport avec le philippium. Il nomma cette terre l'*ytterbium*.

Et Nilson ([4]), fractionnant l'ytterbine à son tour, en isola une terre à propriétés analogues, mais dont le poids atomique était très faible : le *scandium*.

Le scandium acquit au point de vue théorique une renommée énorme, car on le considéra comme identique à l'ékabore de Mendeleieff.

Il est curieux de constater l'enthousiasme que provoqua la découverte du scandium, qui venait si opportunément remplir une des cases vides du Tableau périodique quand les autres terres rares isolées vers la même époque, et qui ne sont ni plus ni moins intéressantes que le scandium, ne trouvent pas de place dans la Table de Mendeleieff.

Clève ([5]), secondé par Thalen, montra que par une série de fractionnements de l'erbine, exempte d'ytterbine et de scandine, on pouvait scinder cette terre en trois substances

---

([1]) Delafontaine, *Comptes rendus*, p. 559; 1887.
([2]) Soret, *Comptes rendus*, p. 521; 1889.
([3]) Marignac, *Comptes rendus*, p. 578; 1887.
([4]) Nilson, *Comptes rendus*, p. 945; 1888.
([5]) Clève, *Comptes rendus*, p. 478, 708; 1889.

à spectres particuliers d'absorption : la thuline, l'erbine vraie et l'holmine. Le thulium et l'holmium sont encore des éléments spectroscopiques.

Soret identifia l'holmine avec la terre X. Delafontaine maintint que le philippium et l'holmium étaient identiques, mais son opinion ne prévalut pas. Et Roscoë d'abord, Crookes ensuite établirent que le philippium était un mélange d'yttrium et de terbium.

L'holmium de M. Clève ne fut pas longtemps considéré comme homogène. M. Lecoq de Boisbaudran ([1]) parvint à le scinder en *holmium vrai* et *dysprosium*, ce dernier ne contenant que quatre bandes de l'ancien holmium. Mais aussitôt après la publication de M. de Boisbaudran, M. Crookes annonça qu'il avait isolé dans ce groupe une substance ne présentant qu'une seule bande $\gamma = 451$.

Je dois signaler que Krüss et Nilson annoncèrent l'existence de sept composants dans les terres holmiques

$$\underbrace{X_\alpha, X_\beta, X_\gamma, X_\delta}_{\text{Holmium.}}; \quad \underbrace{X_\varepsilon, X_\zeta, X_\eta}_{\text{Dysprosium.}}.$$

de deux composants dans l'erbium Er_α, Er_β et de deux éléments dans le thulium Tm_α, Tm_β, mais leurs arguments ne paraissent pas probants.

Je terminerai cet exposé très succinct par quelques mots sur l'yttrium.

M. de Boisbaudran ([2]) montra que, indépendamment des terbines et gadolines qui l'accompagnent constamment, on éprouve des difficultés presque insurmontables à le séparer des terres phosphorescentes qu'il appelle Z_α et Z_β.

Pour ce savant, l'yttrium est une terre incolore, ayant un poids atomique voisin de 89 et dépourvue de phosphorescence.

L'opinion de M. Crookes, toute différente, basée sur

([1]) LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Comptes rendus*, t. CII, p. 1003.

([2]) LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Comptes rendus*, t. CIII, p. 627.

l'observation des spectres de phosphorescence, doit être, semble-t-il, abandonnée.

Enfin, tout à fait dans ces derniers temps, MM. Schützenberger et O. Boudouard ont admis que les terres yttriques ne renfermaient que très peu d'yttrium à poids atomique 89 et qu'elles contenaient surtout une terre dont le poids atomique est voisin de 97.

C'est surtout en vue de résoudre le problème posé par MM. Schützenberger et Boudouard ([1]) que j'ai entrepris ce travail, et j'ai établi qu'il n'existait pas de terre à poids atomique 97, puisque, par des fractionnements multipliés, j'ai pu scinder ce corps en deux termes dont l'un de poids atomique 89 est de l'yttrium et l'autre de poids atomique 152 renferme surtout des terbines et des gadolines.

Cet exposé historique d'ailleurs très succinct serait fort incomplet s'il n'était accompagné de quelques mots sur l'histoire des fractionnements des terres rares et sur leur mode d'emploi.

Méthodes de fractionnement.

Les terres rares se subdivisent en trois groupes principaux :

1° Le groupe des terres dont les sulfates doubles potassiques sont insolubles dans une dissolution saturée de sulfate de potasse (*thorium, cérium, lanthane*) : *Groupe didymique;*

2° Le groupe des terres rares dont les sulfates doubles potassiques sont peu solubles : *Groupe terbique;*

3° Le groupe des terres dont les sulfates doubles sont solubles : *Groupe erbique* et *yttrium.*

Ce caractère est évidemment très relatif.

Le thorium se distingue assez nettement des autres terres rares par un grand nombre de réactions et de propriétés qui le rapprochent de l'uranium. Il peut être séparé sans trop de peine des terres voisines.

([1]) SCHÜTZENBERGER et O. BOUDOUARD, *Comptes rendus;* 1896-1897.

Avant les récentes et belles recherches de MM. Verneuil et Wyrouboff ([1]), l'isolement et la purification du cérium présentaient déjà de sérieuses difficultés. La méthode de Debray, qui consiste à décomposer par la chaleur les nitrates mixtes additionnés d'une forte proportion de nitrates alcalins, ne donne pas du cérium à poids atomique constant, ainsi que l'ont établi les travaux de MM. Schützenberger et O. Boudouard ([2]).

Le lanthane, qui se rapproche énormément du cérium dans les combinaisons céreuses, s'obtient déjà bien plus difficilement que les précédents, soit par la cristallisation des oxalates en dissolution nitrique, soit par la cristallisation des nitrates doubles ammoniacaux, soit par des fusions de nitrates à haute température.

Quand on a séparé des terres cériques le thorium, le cérium et la majorité du lanthane, il reste à séparer, entre eux, lanthane, praséodyme et néodyme. Ces terres renferment toujours en outre une notable proportion des corps du groupe des terbines.

Pour les séparer la meilleure méthode est la méthode de M. Auer de Welsbach. Elle consiste à faire cristalliser les nitrates doubles d'ammoniaque et des terres.

Dans cette méthode le lanthane cristallise d'abord. En cristallisant, le lanthane entraîne le praséodyme à sels verts et l'on obtient des eaux-mères incristallisables, qui renferment encore un peu de praséodyme et en outre la majorité du néodyme et la totalité des terbines.

On fractionne ensuite ces terres par le sulfate de potasse pour éliminer la majeure partie des terbines, puis on fait cristalliser les nitrates doubles des terres et de soude qui sont moins solubles que les sels correspondants d'ammoniaque.

On obtient ainsi le néodyme à sels roses.

([1]) VERNEUIL et WYROUBOFF, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XVIII p. 679.

([2]) SCHÜTZENBERGER, *Comptes rendus*, t. CXXI, p. 360.

Ces traitements doivent être répétés un très grand nombre de fois.

Les terres du groupe de l'yttria, dont les sulfates sont solubles dans une dissolution saturée de sulfate de potasse, ne peuvent être séparées entre elles qu'au prix de difficultés inouïes.

Ces difficultés tiennent à deux causes :

1° Ces terres sont relativement en nombre considérable; on y admet l'existence des éléments suivants [1] :

	Yttrium. Ytterbium. Scandium.	Terres dont les dissolutions ne présentent pas de spectre d'absorption.
Erbines.	Erbium vrai. Thulium. Holmium. Dysprosium.	Terres dont les dissolutions présentent des bandes d'absorption caractéristiques.
Terbines.	Gadolinium. Terbium. Σ.	Terres sans spectre d'absorption. Ces corps se rapprochent beaucoup du didyme par l'ensemble de leurs propriétés.

2° Ces terres ont des propriétés extraordinairement voisines; elles ne diffèrent sensiblement pas par leurs fonctions.

A vrai dire, la terbine donne aisément un peroxyde par la calcination à l'air de sels dont l'acide n'est pas fixe; mais ce peroxyde est tellement instable que l'on n'a pu établir jusqu'ici aucune méthode de séparation ayant pour base ce caractère.

Les seuls procédés qui peuvent dès lors être utilisés pour séparer ces huit ou dix éléments sont les fractionnements basés soit sur la différence de basicité des oxydes, soit sur la différence de solubilité des sels.

---

[1] Je n'indique dans cette énumération que les éléments qui ont été isolés chimiquement, sinon à l'état de pureté, du moins d'une manière suffisante pour que leur existence puisse être considérée comme hors de conteste, sans tenir compte des considérations spectrales qui ont fait conclure certains auteurs à la complexité de ces corps.

La méthode la plus employée est le procédé classique de la décomposition ignée des nitrates.

Les nitrates yttriques exempts de nitrates alcalins entrent en fusion. Si l'on élève progressivement la température, il se dégage des vapeurs nitreuses; et si l'on n'a pas poussé trop loin la pyrogénation, on obtient par refroidissement un verre de sous-nitrates qui se dissout entièrement dans une faible quantité d'eau bouillante. Par refroidissement, on obtient de petits cristaux où s'accumulent de préférence les terres à spectre d'absorption moins basiques que l'yttrium.

On peut encore pousser la pyrogénation jusqu'à ce que, en reprenant par l'eau, la totalité de la matière n'entre pas en dissolution.

L'histoire des terres yttriques est liée intimement à celle de cette méthode.

Bahr et Bunsen, dans un travail classique, scindèrent ainsi les terres yttriques en deux termes extrêmes : l'erbine à sels roses et à oxyde rose et l'yttria à sels incolores et à oxyde blanc.

Sous l'influence de la chaleur, le nitrate d'erbine se décompose bien au-dessous de la température à laquelle s'altère le nitrate d'yttrium pur, qui peut résister à une température voisine du rouge. Toutefois, Bahr et Bunsen n'ont pu obtenir leurs termes extrêmes qu'après avoir effectué des centaines de fractionnements, tant il est difficile de séparer ces oxydes, et ils nièrent l'existence de la terbine à oxyde jaune. Pour eux cette coloration était due à une trace de didyme. Des savants tels que Clève tombèrent dans une erreur semblable. Et, pour la dissiper, il fallut toute l'autorité de Marignac. Toutefois, le Mémoire de Bahr et Bunsen demeura classique; leur erreur fut reproduite dans la plupart des Traités, conservant ainsi des idées inexactes sur la véritable nature des terres yttriques.

La pyrogénation des nitrates, appliquée à l'erbine par Marignac lui permit de découvrir l'ytterbine; et la même

méthode, appliquée à l'ytterbine de Marignac permit à Nilson de découvrir le scandium. Cette méthode est donc précieuse, puisqu'elle fut féconde.

Elle sépare les terres dans l'ordre suivant qui est aussi celui de leurs basicités :

1° Scandium;	5° Thulium;
2° Ytterbium;	6° Terbium;
3° Erbium;	7° Gadolinium;
4° Holmium;	8° Yttrium.

Il serait évidemment impossible d'isoler ces différents corps par cette seule méthode, et le Travail de Bahr et Bunsen offre la mesure de ce qu'elle peut donner.

En général même cette méthode n'est pas applicable si dans le mélange initial les terbines se trouvent en quelque abondance.

C'est ainsi qu'en fractionnant pendant plusieurs années les terres yttriques extraites des sables monazités, un chimiste aussi expérimenté que mon illustre et regretté maître Schützenberger, secondé par M. O. Boudouard, ne trouva par cette méthode aucune des terres que je viens d'énumérer mais une substance dont le poids atomique différait de dix unités du poids atomique de l'yttrium : substance qui paraissait dès lors rebelle au fractionnement.

J'ai pu me convaincre par des expériences multiples que la fusion des nitrates et, en général, tout mode de fractionnement basé sur la différence de basicité des terres yttriques ne donnent de bons résultats qu'avec les oxydes ne présentant pas la coloration orangée caractéristique de la terbine. Même s'ils renferment déjà une notable proportion de terbines, les oxydes qui ont été fortement calcinés, au four Forquignon, par exemple, sont toujours faiblement colorés relativement aux oxydes calcinés à basse température. Ce caractère devient très sensible et très caractéristique des terbines, si l'on humecte d'eau ces oxydes faiblement calcinés.

Dès lors, ce qui importe surtout c'est l'élimination des terbines.

Il existe à cet effet deux méthodes : le fractionnement des formiates et celui des sulfates doubles potassiques.

Mais laissons parler ici Marignac :

« Pour arriver à séparer autant que possible les uns des autres les divers oxydes de ce groupe (terres dont les azotates résistent le plus à la décomposition), j'ai eu recours à la différence de leur solubilité dans une des solutions saturée de sulfate de potasse. Mais cette séparation, toujours fort incomplète, ne réussit qu'à la suite d'opérations excessivement longues et nombreuses.

» On n'obtient aucun résultat utile si l'on se borne à précipiter les terres au moyen de la dissolution de sulfate de potasse et à épuiser le sulfate double qui s'est précipité par des additions successives du dissolvant. Il faut chaque fois redissoudre les terres et faire une nouvelle précipitation par le sulfate de potasse. Au début, lorsqu'il ne s'agit que d'obtenir une première série de produits de moins en moins solubles, on peut sans inconvénient dissoudre les terres dans l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique et ajouter à leur dissolution concentrée celle du sulfate de potasse. Mais pour une longue série d'opérations, dans laquelle on a constamment à traiter de nouveau les produits intermédiaires, il faut pouvoir les classer de manière à réunir ceux qui offrent à peu près la même composition. On a pour cela deux caractères : la détermination de l'équivalent et celle de la solubilité dans la solution de sulfate de potasse. La réunion de ces deux caractères est nécessaire, car on peut avoir avec le même équivalent des mélanges de terres très différentes par leur nature, comme le fait ressortir la différence de leur solubilité.

» Or, lorsqu'on veut estimer la solubilité de chaque produit dans la solution de sulfate de potasse, on obtient des résultats assez discordants, si l'expérience n'est pas faite toujours dans des conditions identiques, et je n'en ai ob-

tenu de satisfaisants qu'en prenant toujours les terres à l'état de sulfates neutres. Cette condition amène quelques difficultés à cause de la faible solubilité de ces sulfates. Le mieux est, après les avoir desséchés et réduits en poudre, de les broyer dans un mortier avec un mélange à parties égales d'eau et d'une dissolution saturée de sulfate de potasse. Ce mélange dissout ces sels beaucoup mieux que l'eau seule. La dissolution opérée, on ajoute, si cela est nécessaire, une nouvelle quantité de solution de sulfate de potasse, de manière à avoir le volume de dissolution que l'on a jugé le plus convenable pour produire une précipitation partielle, puis du sulfate de potasse en poudre très fine et en proportion un peu plus que suffisante pour saturer complètement la liqueur. Ce poids est calculé à raison de 12 à 15 pour 100 d'eau employée à la dissolution, plus un poids à peu près égal à celui du sulfate terreux soumis à ce traitement. La dissolution est facilitée en portant préalablement la liqueur à 30° ou 35° C.; mais il convient de ne pas dépasser cette température. La précipitation du sulfate double n'a lieu qu'au bout d'un temps assez long pour qu'on puisse facilement s'assurer qu'il reste une petite quantité de sulfate de potasse en poudre qui ne diminue plus par une agitation soutenue. Après quelques heures la précipitation est complète et la liqueur éclaircie. Si le précipité est peu abondant, il s'est formé lentement et adhère aux parois du vase en sorte qu'on peut décanter tout le liquide. Plus abondant, il se forme plus rapidement, n'est pas cohérent et doit être séparé par filtration. On le lave avec une petite quantité de solution saturée de sulfate de potasse....

» .... En appliquant cette méthode de séparation au mélange de terres qui a fait l'objet de ce travail, on constate, à mesure que l'on passe des terres les plus solubles aux moins solubles, les modifications suivantes :

» Leur équivalent, voisin d'abord de celui de l'yttria, augmente d'abord graduellement pour atteindre un maximum

d'environ 120 (p. a. 156); en même temps la coloration des terres, d'abord d'un jaune pâle, devient de plus en plus orangée et foncée. Toutefois le maximum d'intensité de la couleur correspond à des produits dont l'équivalent est compris entre 113 (p. a. 145,1) et 118 (p. a. 152). A partir de ce maximum, l'équivalent diminue lentement mais régulièrement jusqu'à 116 ou 115 (p. a. 150) en même temps que la coloration. Si l'on pousse l'épuisement jusqu'à ce que la dissolution de sulfate de potasse ne retienne plus que $\frac{1}{40000}$ de terre, les dernières portions dissoutes reprennent une teinte un peu plus décidée et plus sombre; en même temps leur dissolution offre une coloration rosée indiquant la présence d'une proportion notable de didyme. »

L'acide formique est aussi un excellent réactif des terres de ce groupe. Si le mélange est riche en terbines, on concentre la dissolution jusqu'à ce qu'il s'en dépose une partie sous la forme d'un précipité blanc microcristallin. Les eaux-mères renferment les autres terres et une proportion considérable de terbines et donnent par la concentration une dissolution presque sirupeuse, d'où il est presque impossible d'extraire les terbines, si ce n'est par addition d'alcool.

Il est bon de rappeler à ce sujet que Delafontaine, se laissant tromper par la solubilité du formiate de terbium dans la dissolution de formiate d'yttria, avait admis entre l'yttria et la terbine l'existence d'une autre terre, la *philippine,* qui ne doit être considérée que comme une limite de fractionnement formé par un mélange d'yttria et de terbines.

Telles sont, avec le fractionnement des oxalates dans l'acide nitrique dont j'aurai l'occasion de parler plus loin, les principales méthodes efficaces et les mieux étudiées pour le fractionnement des terres rares. Dans les Chapitres qui vont suivre, je décrirai mes expériences personnelles et ce qu'on peut attendre des différents modes de fractionnements dont j'ai fait usage dans le cours de ces recherches.

Ce Travail a été fait entièrement au laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Paris, et je suis heureux de pouvoir exprimer ici ma reconnaissance à mon cher et vénéré Maître, M. Ch. Friedel, qui m'a constamment encouragé et dirigé dans ces décevantes et pénibles recherches, qui furent commencées dans son laboratoire particulier et terminées dans le laboratoire qui avait été occupé par Alphonse Combes, ce savant distingué qui guida également mes premiers pas dans la Science et dont la mort prématurée me ravit la précieuse amitié.

CHAPITRE II.

TRAITEMENT DES MINÉRAUX.

1° *Sables monazités.*

Les sables monazités ont été dans ces dernières années l'objet de nombreuses recherches. Cette source de terres rares était donc particulièrement intéressante à étudier.

Ces sables sont un mélange fort complexe d'espèces minéralogiques très diverses.

On en sépare aisément du quartz, des grenats, des zircons, du fer titané, de la monazite, etc.

Afin d'éliminer la silice et l'acide phosphorique, ces sables ont été traités par le carbonate de soude dans de grands creusets. Le produit de l'attaque a été ensuite repris par l'eau.

La partie insoluble renfermant les oxydes métalliques fut traitée, encore humide et présentant l'aspect d'une bouillie molle, par l'acide sulfurique, dans la proportion d'environ les deux tiers du poids des oxydes sans qu'on eût à redouter la formation de grumeaux à l'intérieur desquels l'acide ne pourrait pénétrer, ce qui serait inévitable si l'on avait arrosé d'acide sulfurique la matière sèche.

J'ai effectué ces attaques dans un four industriel très approprié à cet usage et qui fut mis très obligeamment à

ma disposition par mon ami, M. Tilly, industriel à Arcueil-Cachan.

Dans un massif de briques réfractaires, deux grands cylindres de fonte, à fond hémisphérique, sont chauffés par un foyer central alimenté avec de la houille.

Les flammes du foyer sont astreintes à faire simultanément le tour des deux cylindres avant de se rendre à la cheminée. En réglant convenablement les registres, on peut chauffer, sans atteindre le rouge, à une température suffisante pour éliminer l'excès d'acide. La matière était constamment agitée avec une forte tige de fer.

Toute la matière, 40^{kg}, fut traitée dans ce four et l'opération fut terminée en une journée.

Après l'attaque, le poids de la matière avait sensiblement doublé. Cette substance fut traitée par dix fois son poids d'eau, en projetant peu à peu la matière dans le dissolvant et en agitant constamment. Au bout de quelques jours de repos, la matière fut décantée et la dissolution traitée par l'acide oxalique pour précipiter les terres rares.

Après plusieurs épuisements par l'eau de la portion indissoute, la matière fut attaquée de nouveau et traitée comme précédemment.

Toutes ces opérations furent effectuées dans des tonneaux coupés par le milieu et qui avaient été transformés de la sorte en baquets d'une capacité de 100^{lit} environ.

Les oxalates furent réunis, lavés sur toile et séchés.

Ces oxalates furent oxydés par l'acide nitrique à l'ébullition.

Les nitrates, concentrés à consistance sirupeuse, furent traités par une dissolution saturée à chaud de sulfate de potasse. On ajoute au besoin, à la dissolution froide, un excès de sulfate solide et pulvérisé.

Les sulfates doubles précipités sont lavés par une dissolution saturée de sulfate double potassique. On les transforme ensuite en hydrates en les faisant bouillir avec de la

soude ou de la potasse. Le précipité d'hydrates se lave aisément par décantation. On poursuit les lavages jusqu'à ce que les eaux ne bleuissent plus le tournesol et ne précipitent plus le chlorure de baryum. On fait alors bouillir les hydrates avec de l'acide oxalique. Les oxalates filtrés, lavés, séchés sont de nouveau transformés en nitrates et les nitrates sont amenés à consistance sirupeuse pour éliminer l'excès d'acide.

Pour séparer de cette substance le cérium et le thorium, j'ai employé d'abord le procédé de Debray qui consiste à fondre les nitrates avec huit à dix fois leur poids d'un mélange d'azotate de potasse et de soude.

Dans une première fusion, on maintient la température au voisinage de 360°, jusqu'à ce que le dégagement de vapeurs nitreuses ait cessé. Dans une seconde fusion sur le produit déjà précipité, on maintient la température au voisinage de 320°. On obtient de la sorte du cérium déjà très pur, mais renfermant toutefois la totalité de thorium contenu dans le mélange primitif. On reprend par l'eau la masse après refroidissement ou l'on verse lentement la masse fondue en un mince filet dans l'eau, mode opératoire peut-être plus délicat que le précédent, mais plus économique et plus rapide. On filtre et on lave le précipité avec une dissolution d'azotate d'ammoniaque. Si le précipité est peu abondant, on peut le redissoudre très rapidement dans l'acide iodhydrique qui réduit l'oxyde céroso-cérique et le transforme en iodure céreux. On peut employer de préférence un mélange d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique qui réduit la proportion d'acide iodhydrique à la quantité qui est juste nécessaire à la réduction. Je l'ai restreinte encore en faisant passer dans la dissolution chaude un courant d'hydrogène sulfuré qui régénérait l'acide iodhydrique avec dépôt de soufre à mesure qu'il se formait de l'iode libre dans la réaction.

Lorsque MM. Verneuil et Wyrouboff eurent publié les résultats de leurs recherches sur la séparation et la purifi-

cation du cérium, je fis uniquement usage de leur méthode qui donne très rapidement d'excellents résultats. J'indiquerai en quelques mots en quoi consiste cette méthode et comment j'en ai fait usage.

A la dissolution des nitrates mixtes, on ajoute de l'eau oxygénée : le thorium précipite complètement et n'entraîne avec lui qu'une faible proportion des autres terres. A la liqueur filtrée, on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque très diluée. Il se forme un précipité rouge d'hydrate cérique qui n'entraîne également avec lui qu'une faible quantité d'impuretés. On arrête la précipitation fractionnée lorsque la liqueur mère donne un précipité blanc. La dissolution ne renferme plus alors que les azotates de didyme, de lanthane et d'ammoniaque; on la concentre en y ajoutant au besoin du nitrate d'ammoniaque et l'on fait cristalliser (procédé Auer de Welsbach).

Pour purifier le cérium brut obtenu par le fractionnement par l'ammoniaque en présence d'eau oxygénée, MM. Verneuil et Wyrouboff recommandent de le faire bouillir, ce qui réduit l'hydrate cérique rouge en hydrate céroso-cérique jaune pâle. Le précipité, qui se décante aisément, est alors soigneusement lavé. On le dissout à chaud dans l'acide nitrique et l'on concentre la dissolution rouge de nitrate céroso-cérique jusqu'à consistance sirupeuse. On reprend alors par l'eau 20 à 30 fois environ le poids des nitrates et l'on ajoute de l'azotate d'ammoniaque jusqu'à ce que la liqueur en renferme de 5 à 6 pour 100. On porte à l'ébullition et l'on obtient, grâce à la présence constante de quelques centièmes d'acide sulfurique dans le réactif, un abondant précipité jaune clair, qui se dépose rapidement au fond du vase et se filtre aisément; on le lave avec une dissolution chaude d'azotate d'ammoniaque à 10 pour 100. Le cérium ainsi obtenu ne présente plus aucun des caractères des terres voisines.

On peut redissoudre le précipité en le traitant par l'acide sulfurique. On élimine par la chaleur l'excès

d'acide. Quand il ne se dégage plus de vapeurs acides et que le sulfate est devenu complètement blanc, on éteint le feu. On projette le sulfate céreux dans de l'eau glacée, par petites portions. On fait ensuite cristalliser la dissolution lentement au bain-marie.

On peut redissoudre commodément le précipité en le mettant en suspension dans l'eau et en y faisant passer un courant d'acide sulfureux. S'il reste un léger précipité, on le dissout très aisément à froid dans l'acide nitrique. La dissolution céreuse peut être alors précipitée par le carbonate d'ammoniaque à l'état de carbonate céreux.

La dissolution des terres yttriques, séparée des thorium, cérium, lanthane, didyme, par le sulfate potassique, ainsi que je l'ai précédemment décrit, est précipitée par la potasse à l'ébullition. Le précipité d'hydrates est lavé tant que la liqueur précipite par le chlorure de baryum. Par ébullition avec l'acide oxalique, on le transforme en oxalate; la calcination des oxalates donne les oxydes.

2° *Æschynite.*

L'æschynite est un titano-niobate qui renferme du fer, du calcium, du thorium, de l'yttria et une trace de fluor.

On l'attaque généralement comme tous les minéraux qui renferment des acides tels que le titane, le niobium et le tantale par le bisulfate de potasse. J'ai traité de la sorte une certaine quantité de ce minéral finement pulvérisé dans une capsule de platine d'une capacité de 1^{lit} environ; mais je ne pouvais guère attaquer ainsi que 100^{gr} de minerai à la fois et je renonçai bientôt à ce genre d'attaque.

A l'encontre de ce qui est généralement indiqué dans les Traités, l'æschynite s'attaque bien, en somme, par l'acide sulfurique. Ce mode d'attaque donne de bons résultats, sinon pour obtenir les acides du groupe niobique dont je ne me suis pas occupé, du moins les terres rares qui les accompagnent et qui font l'objet de ce Travail.

Le minerai, réduit en poudre impalpable et humecté d'eau, a été attaqué par l'acide sulfurique. On chauffe d'abord légèrement pour enlever l'eau, puis un peu plus fort pour éliminer la majeure partie de l'excès d'acide.

La matière se prend en masse. On la pulvérise finement et l'on chauffe au-dessous du rouge, jusqu'à ce que le dégagement de vapeurs acides soit devenu sensiblement nul.

Après refroidissement, la matière pulvérulente fut projetée par petites portions dans de l'eau glacée et agitée constamment.

Après vingt-quatre heures de repos, la dissolution fut décantée. La portion insoluble renfermant les acides titanique, niobique et tantalique, etc..., ainsi que des portions de minerai mal attaquées, fut soumise à des traitements semblables, jusqu'à ce que le résidu insoluble fût complètement blanc.

La liqueur décantée a été précipitée par l'ammoniaque pour éliminer les métaux alcalino-terreux. Les hydrates, après un lavage prolongé, furent dissous dans un grand excès d'acide azotique concentré et la dissolution fut maintenue, durant plusieurs jours, à l'ébullition, en remplaçant l'acide à mesure qu'il s'éliminait. Ce traitement a pour but d'insolubiliser la majeure partie des acides rares contenus dans la dissolution.

La liqueur fut ensuite évaporée à siccité et reprise par l'eau. La dissolution fut abandonnée à elle-même jusqu'à ce qu'on pût décanter, ce qui a exigé plusieurs jours, le précipité étant très fin et onctueux. Ce précipité ne pouvait être séparé par filtration, parce qu'il passe à travers les filtres, à moins qu'il ne les bouche.

La dissolution a été additionnée d'oxyde de cuivre précipité noir.

D'après MM. Schützenberger et O. Boudouard, cet oxyde déplace le thorium de ses dissolutions et ne déplace pas les autres terres.

Après une digestion prolongée à la température de 80°, la liqueur a été filtrée et le précipité lavé. Ce précipité renfermait, outre l'excès d'oxyde de cuivre, la majorité du thorium, mais il renfermait également une sensible proportion des autres terres.

La dissolution verte, séparée du précipité précédent, a été traitée par l'hydrogène sulfuré pour en séparer le cuivre et les autres métaux qui précipitent par ce réactif.

La dissolution filtrée fut portée à l'ébullition pour éliminer l'hydrogène sulfuré et traitée par le brome pour peroxyder le fer. Elle fut ensuite additionnée d'acide oxalique qui précipita les terres rares.

Les oxalates furent calcinés. Les oxydes de couleur jaune ont été dissous dans l'acide nitrique.

Les nitrates, évaporés à consistance sirupeuse, ont été projetés dans une dissolution saturée à chaud de sulfate de potasse.

Après plusieurs jours de contact avec le réactif, la liqueur a été séparée du précipité de sulfates doubles.

Ce précipité a été traité par la soude à l'ébullition.

Les hydrates très denses et faciles à laver, ainsi obtenus, ont été dissous dans l'acide nitrique.

La liqueur neutralisée par l'ammoniaque a été additionnée d'un excès d'une dissolution saturée chaude d'oxalate d'ammoniaque.

La dissolution, après refroidissement et filtration, a donné, par addition d'acide nitrique, un précipité abondant d'oxalate de thorium.

Ce résultat montre que l'oxyde de cuivre ne précipite pas totalement la thorine de ses dissolutions.

Les oxalates séparés du thorium et renfermant le didyme, le cérium et le lanthane étaient en proportion trop faible pour pouvoir être soumis à un traitement fructueux.

La dissolution des sulfates doubles yttriques a été précipitée par l'ammoniaque.

Les hydrates ont été lavés puis redissous, et ces traitements successifs ont été répétés jusqu'à ce que toute trace de potasse ait été éliminée.

3° *Cérite.*

La cérite est un silicate hydraté de cérium, de lanthane et de didyme. Ce minéral renferme en outre une faible quantité de terres yttriques, de fer et de chaux.

La matière finement pulvérisée fut humectée d'eau et traitée par environ les $\frac{2}{3}$ de son poids d'acide sulfurique. L'excès d'acide fut chassé par la chaleur et le magma solide provenant de l'attaque fut bien pulvérisé.

La reprise par l'eau fut effectuée en projetant par petites portions cette matière dans l'eau glacée et en agitant constamment. La dissolution fut ensuite décantée et le liquide clair fut précipité par l'acide oxalique. L'attaque de la portion insoluble fut renouvelée jusqu'à ce qu'elle ne cédât plus sensiblement de sulfates à l'eau.

Les oxalates furent attaqués par l'acide nitrique à l'ébullition et les nitrates soumis au traitement antérieurement décrit à propos des sables monazités pour en éliminer le cérium par le procédé de MM. Verneuil et Wyrouboff.

La dissolution des nitrates de didyme et de lanthane fut additionnée de nitrate d'ammoniaque et soumise à la cristallisation.

4° *Gadolinite.*

La gadolinite est un silicate hydraté d'yttria, de cérium, lanthane, didyme, glucinium, urane et fer. Ce minéral fut pulvérisé et attaqué par l'acide chlorhydrique.

La dissolution fut amenée à siccité, la matière sèche fut maintenue durant plusieurs heures à 110° C. pour insolubiliser la silice, puis traitée par l'eau et filtrée.

La dissolution des chlorures fut précipitée par l'acide oxalique. Les oxalates lavés et séchés furent calcinés et les oxydes furent dissous dans l'acide nitrique. La dissolution

des nitrates fut de nouveau précipitée par l'acide oxalique parce qu'elle renfermait encore beaucoup de fer. Les oxalates furent calcinés de nouveau et les oxydes furent transformés en sulfates.

La dissolution des sulfates fut concentrée au bain-marie. J'obtins une abondante cristallisation de sulfates roses. Les eaux-mères furent de nouveau précipitées par l'acide oxalique. Les oxalates furent calcinés, les oxydes furent transformés en sulfates que je fis encore cristalliser.

Les sulfates ainsi débarrassés suffisamment de l'excès d'acide libre par cristallisation furent transformés en éthylsulfates par double décomposition avec l'éthylsulfate de baryum, et cette dissolution fut soumise à la cristallisation fractionnée.

TRAITEMENT DE LA THORITE.

La thorite et sa variété l'orangite sont des silicates hydratés de thorium, d'uranium et de fer.

Elle s'attaque aisément par l'acide chlorhydrique sans même qu'il soit nécessaire de pulvériser le minerai.

La dissolution des chlorures est évaporée à siccité et la matière sèche maintenue durant plusieurs heures à 110°C. pour insolubiliser la silice. On reprend par l'eau acidulée et l'on fait passer dans la dissolution un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le plomb et l'étain.

La liqueur est filtrée puis soumise à l'ébullition pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré et peroxydée par du brome ou de l'acide nitrique. On ajoute alors de l'acide oxalique.

Les oxalates sont d'abord lavés par décantation puis filtrés et lavés. Toutefois il est presque impossible d'éliminer le fer par une seule précipitation par l'acide oxalique.

Il existe plusieurs méthodes de traitement des oxalates que j'ai expérimentées tour à tour.

Mis en digestion avec une dissolution froide d'oxalate d'ammoniaque, l'oxalate de thorium se dissout. Il reste

quelques centièmes de thorium dans les oxalates insolubles et l'on retrouve une proportion notable des terres voisines dans la dissolution thorique.

On peut précipiter le thorium de sa dissolution soit par addition d'acide nitrique qui précipite de nouveau l'oxalate de thorium presque insoluble dans les acides, soit par l'ammoniaque qui donne un précipité d'hydrate.

On redissout l'hydrate de thorium dans l'acide chlorhydrique sans excès et l'on précipite la dissolution étendue à l'ébullition par l'hyposulfite de soude.

Cette méthode ne donne pas de résultats très satisfaisants.

La précipitation des sulfates basiques par la chaleur donne également de mauvais résultats.

J'ai indiqué une méthode qui permet d'obtenir rapidement du thorium très pur.

Le précipité d'hydrates provenant de la précipitation par l'ammoniaque de la dissolution des oxalates dans l'oxalate d'ammoniaque est dissous dans l'acide nitrique.

Les nitrates sont évaporés à sec pour éliminer l'excès d'acide. On dissout les nitrates dans une faible quantité d'eau et l'on ajoute à la liqueur une dissolution fraîchement préparée d'acétylacétonate de sodium.

Dans ces conditions, le nitrate de thorium donne un précipité d'acétylacétonate de thorium

$$Th\begin{cases}CH(CO.CH^3)^2\\CH(CO.CH^3)^2\\CH(CO.CH^3)^2\\CH(CO.CH^3)^2\end{cases}$$

peu soluble dans l'eau. Le précipité est séché sur l'acide sulfurique et traité par le chloroforme qui dissout tout l'acétylacétonate de thorium. On épuise la dissolution aqueuse par le chloroforme et l'on fait cristalliser. On obtient ainsi de gros cristaux que l'on purifie par quelques cristallisations.

Dans les mêmes conditions les autres terres rares donnent

non pas l'acétylacétonate normal, mais des sels doubles sodiques presque insolubles dans tous les solvants. En outre, les acétylacétonates des autres terres ne sont pas isomorphes avec l'acétylacétonate de thorium.

Enfin l'acétylacétonate de thorium distille dans le vide, quoique en se décomposant partiellement. Les acétylacétonates des autres terres sont fixes et se décomposent quand on les chauffe.

J'ai indiqué, à propos du traitement de l'æschynite, les résultats que l'on obtient avec l'oxyde de cuivre précipité noir, réactif proposé par MM. Schützenberger et O. Boudouard.

Enfin j'ai expérimenté l'emploi de l'eau oxygénée, récemment proposé par MM. Verneuil et Wyrouboff, qui précipite un peroxyde de thorium de ses dissolutions; cette réaction quantitative avec la liqueur des nitrates m'a donné d'excellents résultats.

CHAPITRE III.

CONDUITE DES FRACTIONNEMENTS. — DÉTERMINATION DES POIDS ATOMIQUES. — SPECTRES D'ABSORPTION.

CONDUITE DES FRACTIONNEMENTS.

Il est difficile de formuler des règles précises sur la manière dont un fractionnement doit être conduit, et en général la façon d'opérer varie avec la plupart des méthodes; elle dépend essentiellement des réactifs dont on fait usage et du degré de complexité des mélanges que l'on fractionne.

On peut, cependant, faire quelques considérations générales sur ce mode particulier de séparations, dont on fait un usage si fréquent non seulement dans la Chimie des terres rares, mais encore dans la Chimie organique, qui par ses méthodes se rapproche beaucoup de la précédente.

En général, un fractionnement ne peut donner que deux termes extrêmes en proportion considérable dans certains

cas, en faible proportion dans d'autres cas, par rapport aux termes intermédiaires.

Il arrive fréquemment que ces portions ont une composition telle que, dans les conditions où s'effectuent les fractionnements, on ne peut plus pousser au delà les séparations. Le plus souvent les portions extrêmes ne sont pas des corps uniques, mais des groupes de corps que la méthode ne permet pas de séparer. Il se produit là ce que l'on constate fréquemment dans les distillations fractionnées, où un mélange de corps distille à température constante, quoique ses composants aient des points d'ébullition sensiblement différents à l'état de pureté.

Ces divers termes, inséparables par la méthode que l'on applique, sont les *limites* de cette méthode.

Si l'on veut alors effectuer des séparations efficaces et reculer la limite de fractionnement, il faut changer de méthode, de manière à modifier le rapport des constituants du mélange. Quand ce rapport a nettement changé on peut revenir au premier mode de fractionnement.

On observe souvent que diverses méthodes ont des limites voisines, ce qui se comprend d'autant mieux que les composants d'un produit limite sont nécessairement des corps très voisins et par conséquent très difficilement séparables. C'est la difficulté de faire varier certaines de ces limites qui a fait fréquemment admettre l'existence d'éléments nouveaux, et l'on ne saurait trop se mettre en garde contre cette constance de composition.

Il est une autre cause d'erreur qui mérite de fixer l'attention. La manière dont se comporte un fractionnement dépend de la composition du mélange et l'on peut observer des cas où la même méthode de fractionnement pourra donner des résultats tout à fait différents.

Ainsi a-t-on un mélange de sulfate de thorium et de cérium : si la proportion de thorium est considérable par rapport à la proportion du cérium, le thorium s'obtient dans les têtes du fractionnement, soit que l'on obtienne le

sulfate de thorium à 9 molécules d'eau, par la méthode de Nilson, soit qu'à l'ébullition on obtienne des précipités de sous-sulfates de thorium cotonneux.

Si au contraire le cérium se trouve en grandes quantités dans le mélange par rapport au thorium, on obtient d'abord du cérium pur et les eaux-mères retiennent la totalité du thorium, ainsi que MM. Verneuil et Wyrouboff l'ont démontré.

Il semble que dans une cristallisation fractionnée, si un corps se trouve à l'état de traces dans le mélange, il doit s'accumuler nécessairement dans les eaux-mères. C'est là une idée généralement admise, mais qui n'en est pas moins très fausse.

Si les sels sont isomorphes, et c'est le cas général pour les divers sels des diverses terres rares, on peut observer que la trace de matière s'accumule souvent de préférence dans les premiers cristaux, sans que la solubilité des sels soit sensiblement différente.

J'ai été très frappé de ce fait dans des fractionnements d'éthylsulfates de didyme.

MARCHE GÉNÉRALE D'UN FRACTIONNEMENT.

Pour faire un fractionnement efficace il n'est pas nécessaire de diviser indéfiniment sa matière.

Ce procédé, que l'on est tenté de suivre tout d'abord quand on n'a pas suffisamment l'habitude des fractionnements, donne le plus souvent de déplorables résultats, à moins que la méthode ne donne par elle-même des séparations très efficaces.

Si l'on veut obtenir un maximum de produits extrêmes on peut opérer de la manière suivante :

La dissolution primitive I donne des cristaux.

En dissolvant ces cristaux on a une dissolution II qui cristallise à son tour. On dissoudra ces cristaux qui donneront une dissolution III. Mais pendant que la dissolution II a cristallisé, la dissolution I a cristallisé également ; on

réunira donc les eaux-mères de la dissolution II aux cristaux de la dissolution I, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'on ait fait un nombre de fractions proportionné à la quantité de matière dont on dispose et à l'efficacité de la méthode. Quand ce premier résultat est atteint, on n'augmente plus le nombre des fractions et l'on procède différemment.

Il est évident qu'il se trouve dans la capsule II une grande quantité de la substance qui doit s'accumuler dans la capsule I. Il faut donc faire exécuter aux eaux-mères un mouvement en sens inverse du mouvement que l'on a fait exécuter aux cristaux. Considérons, par exemple, la fraction V, les premiers cristaux qui apparaîtront dans cette capsule passeront dans la capsule VI, les dernières eaux-mères passeront au contraire dans la capsule IV.

Il est évident que l'on doit proportionner ces déplacements aux quantités relatives des substances que l'on se propose de séparer.

Tout fractionnement qui ne serait pas suivi de très près par un caractère ou des caractères bien précis serait inefficace.

Ce mode opératoire s'applique également bien aux cristallisations fractionnées et aux précipitations partielles.

Il est préférable parfois d'opérer d'une manière un peu différente.

Je considère la fraction V. En poursuivant les séparations sur cette portion, je la divise en quatre portions; la première ira dans la portion VI, la seconde demeurera dans la fraction V, la troisième dans la portion IV et la quatrième dans la portion III.

Ce mode opératoire donne parfois des résultats plus avantageux, mais, si l'on a un nombre un peu considérable de fractions, on risque, en raison de sa complication plus grande, de faire de regrettables confusions.

Dans tout mode de fractionnement ne présentant pas de limite intermédiaire, la proportion des corps que l'on se propose d'éliminer varie suivant une série décroissante et

le nombre de fractionnements nécessaires pour obtenir un corps pur est théoriquement infini : les expériences de M. Crookes sur l'yttrium sont probantes à ce sujet. Dans ces conditions, il est difficile et même arbitraire de chercher à préciser le nombre de fractionnements nécessaires pour obtenir un corps, ce nombre dépendant surtout du rendement que l'on se propose d'atteindre.

MÉTHODES QUI PERMETTENT DE SUIVRE LA MARCHE DES FRACTIONNEMENTS ET DE CLASSER LES MATÉRIAUX.

On pourrait à la rigueur suivre la marche des fractionnements par un caractère quelconque, physique ou chimique : indices de réfraction, mesures d'angles des cristaux, densités, etc.

On emploie généralement la détermination des poids atomiques et l'observation spectroscopique.

DÉTERMINATION DES POIDS ATOMIQUES.

Le principe de la méthode consiste à transformer en oxyde un poids déterminé de sulfate anhydre.

Soient P le poids du sulfate anhydre employé, p le poids correspondant d'oxyde.

On a, en supposant l'élément trivalent,

$$\frac{(SO^4)^3M^2}{M^2O^3} = \frac{P}{p}$$

et, en remplaçant les symboles par leur valeur numérique,

$$\frac{288 + 2M}{48 + 2M} = \frac{P}{p}, \qquad M = \frac{288p - 48P}{2(P - p)}.$$

Voici comment j'opère pour effectuer ces mesures.

La dissolution des nitrates, bien exempte de toute matière n'appartenant pas à la série des terres rares, est additionnée d'acide sulfurique en léger excès. L'opération se fait dans une petite capsule de platine.

La capsule est chauffée doucement sur un fourneau à couronne, pour éliminer d'abord l'eau et l'acide nitrique; on élève ensuite progressivement la température pour éli-

miner l'excès d'acide sulfurique. Cette opération doit être conduite avec précaution, parce que l'addition d'acide sulfurique détermine, dans la dissolution concentrée des nitrates, un volumineux précipité de sulfates acides. Une élévation trop brusque de température provoquerait des soubresauts et des pertes par projection.

Quand l'eau et l'acide nitrique sont éliminés, le précipité de sulfates se redissout du moins partiellement, si l'acide est en sensible excès, et les sulfates cristallisent dans leur dissolution acide.

Quand les sulfates sont secs on peut chauffer plus fort en remuant la matière avec une spatule de platine, et lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs acides, le fond de la capsule restant obscur dans un endroit sombre, c'est que l'excès d'acide est complètement éliminé ou qu'il n'en reste que des traces sans que l'on ait eu à redouter une décomposition partielle des sulfates.

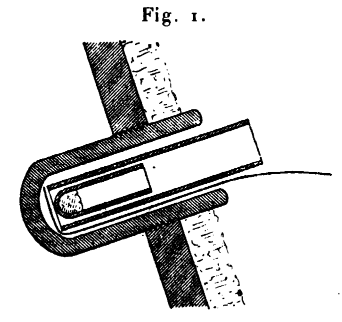
Pour être certain d'éliminer les dernières traces d'acide libre, il est prudent de chauffer pendant plusieurs heures dans de petits tubes tarés que l'on introduit dans les moufles d'une étuve à vapeur de soufre.

L'étuve dont j'ai fait usage pour les déterminations journalières se composait d'une bouteille à mercure munie d'une cheminée suivant son axe et portant latéralement trois petits moufles de fer. La bouteille était entourée de plusieurs feuilles de carton d'amiante entre lesquelles se trouvait du coton de même substance pour éviter le refroidissement. La bouteille était chauffée par un grand fourneau à gaz à couronne et le tout était entouré d'un mur de briques.

Le petit tube taré était introduit dans un tube de verre protecteur ouvert à ses deux extrémités. Une feuille étroite de clinquant repliée à un bout permettait de retirer le tube extérieur du moufle en même temps que le petit tube à sulfate et d'introduire aussitôt et rapidement ce dernier dans le dessiccateur sans perdre de matière.

Dans des expériences plus délicates le four à vapeur de soufre employé était également une bouteille à mercure. La cheminée était normale à l'axe de la bouteille qui était traversé, suivant cet axe, par un tube en fer dans lequel je pouvais faire circuler un courant d'air sec.

Fig. 1.



Moufle du four à vapeur de soufre.

Le tube au sortir du moufle était introduit dans un dessiccateur à anhydride phosphorique. Après refroidissement, il était bouché par un bouchon à émeri et pesé, jusqu'à ce que, entre des pesées faites à plusieurs heures d'intervalle, le poids demeurât constant. Jamais je n'ai observé de variations de poids après dix heures de chauffe.

Un petit creuset de platine préalablement taré recevait le sulfate anhydre dont je déterminais le poids en pesant à nouveau le petit tube bouché à l'émeri qui renfermait la matière. De cette façon, le sulfate ne risquait pas d'absorber d'humidité durant la pesée.

J'ai fait usage pour toutes ces déterminations de la balance personnelle de M. Friedel, excellente balance de Collot à microscope, où le dixième de milligramme pouvait être évalué avec une grande précision.

Le petit creuset de platine était ensuite introduit dans un creuset de platine plus grand et fermé, servant de creuset protecteur. Le double creuset était introduit dans un four Forquignon alimenté d'air par une trompe soufflante.

Le creuset était ainsi porté à une température voisine

du blanc. En général, le sulfate était transformé en oxyde au bout de vingt minutes, mais par prudence et pour ne pas avoir, dans plusieurs centaines de mesures que j'ai effectuées, à faire plusieurs pesées consécutives, je chauffais environ quarante minutes.

Le creuset était refroidi dans le dessiccateur à anhydride phosphorique puis pesé : opération qui peut se faire sans inconvénient, les oxydes calcinés à très haute température s'hydratant trop lentement pour que cette cause d'erreur puisse être sensible pendant la durée d'une pesée.

Cette méthode donne la valeur du poids atomique avec approximation inférieure à une unité, même pour les terres qui ont, comme la thorine, un poids atomique élevé.

Spectres d'absorption.

Les terres rares présentent trois sortes de spectres :

1° Des spectres de lignes ;

2° Des spectres de phosphorescence ;

3° Des spectres d'absorption.

Pour suivre la marche des fractionnements, je n'ai fait usage que de l'observation des spectres d'absorption. Voici pourquoi : l'observation d'un spectre d'absorption peut se faire très rapidement. Le nombre des bandes d'absorption que présentent les terres rares est limité, et avec un peu d'habitude on arrive à les connaître toutes et à déterminer d'un simple coup d'œil la proportion relative des composants du mélange que l'on observe.

D'autre part, la méthode peut être susceptible d'une grande sensibilité en faisant usage de dispositifs spéciaux, que je décrirai un peu plus loin.

Cette méthode présente un inconvénient grave : toutes les terres rares ne présentent pas de spectre d'absorption. Les seules terres rares absorbantes de la série sont celles dont les dissolutions ou les composés sont colorés; or il existe un grand nombre de terres rares dont les dissolutions sont incolores et qui ne présentent pas de spectres d'absorption.

Mais, dans les fractionnements, les terres s'échelonnent dans un ordre déterminé et, en combinant l'observation des spectres d'absorption et les méthodes chimiques, on peut se rendre compte de la nature d'un mélange de terres rares. Ainsi, dans le fractionnement des nitrates doubles des terres et d'ammoniaque, des éléments rares dont les dissolutions précipitent par le sulfate de potasse, le thorium et le cérium ayant été préalablement éliminés, ce qui est facile, on trouvera du lanthane avec le praséodyme; le praséodyme ne se séparant du néodyme dans cette méthode qu'à la faveur du lanthane qui l'entraîne, si le didyme ne renferme plus de praséodyme, on peut être certain qu'il ne renferme plus de lanthane, du moins en proportions telles qu'on puisse le déceler par voie chimique.

De même les terbines s'accumulent avec le néodyme, mais on peut les en séparer par des précipitations par le sulfate de potasse. La méthode, il est vrai, présente une limite, mais en poursuivant les fractionnements non plus à l'état de nitrate double ammoniacal, mais à l'état de nitrate double sodique, on pourra séparer la majorité du néodyme par des cristallisations et l'on obtiendra des eaux-mères qui céderont de nouveau des terbines par l'emploi du sulfate potassique; et jamais par l'emploi de cette méthode on ne risquera de retrouver dans le lanthane de la terbine.

Je n'entends pas dire que l'on doive rejeter pour la séparation des terres rares les autres modes d'analyse spectrale, ce qui serait une absurdité; chacun emploie les méthodes qu'il préconise, et Marignac, qui fit des travaux remarquables sur la séparation des terres rares, ne fit guère usage que du spectroscope à absorption et des méthodes chimiques.

Sans doute, lorsqu'il s'agit de recherches extrêmement délicates comme les recherches auxquelles M. Lecoq de Boisbaudran, M. Crookes ou M. Demarçay se sont livrés, l'emploi des spectres de lignes et de phosphorescence est

indispensable, et pour des déterminations précises de poids atomiques, où il faut s'entourer de toutes les garanties de pureté, on ne saurait trop tenir compte des observations spectrales ; mais, outre que les spectres de phosphorescence sont mal connus et ne paraissent devoir leur existence qu'à des traces indéterminables d'impureté, on ne saurait trop insister sur ce fait que les spectres de lignes ne sont pas un caractère également sensible des éléments ; ainsi le spectre d'étincelle provenant de la dissolution des chlorures ne laisse voir comme les spectres d'absorption que certains éléments : le scandium, l'ytterbium, le lanthane, le gadolinium et l'yttrium. Pour mettre en évidence les autres terres, il faut employer les spectres de dissociation tels que les obtient M. Demarçay, et alors la multiplicité des lignes que l'on observe est une source d'erreur dont l'histoire des terres rares présente des exemples. Il me suffira de rappeler que M. Clève, secondé par M. Thalèn, avait annoncé l'existence d'une terre intermédiaire entre le lanthane et le didyme, par suite d'une erreur dans la détermination de raies du lanthane.

C'est pour ces différentes raisons que, dans le présent Travail, qui ne traite que de la séparation des terres rares et non de leur purification extrême ou de la détermination rigoureuse de leurs poids atomiques, je m'en suis tenu aux méthodes de Marignac.

Pour suivre les progrès du fractionnement, ou pour constater dans une substance la présence ou l'absence d'une terre absorbante, on fait un usage constant du spectroscope à main.

On peut examiner ainsi, très superficiellement d'ailleurs, une substance soit dissoute, soit solide, soit par transmission, soit par réflexion. En général les spectres des dissolutions aqueuses sont identiques. Il n'en est pas toujours de même des dissolutions dans les dissolvants autres que l'eau. Les substances solides présentent entre elles des différences notables dans l'absorption pour une même

base absorbante; mais elles présentent un air de parenté suffisant pour qu'on puisse les reconnaître immédiatement.

Pour des mesures comparatives où l'emploi d'un micromètre et d'une source de lumière intense sont nécessaires, j'ai employé le dispositif suivant :

La source de lumière est un arc électrique enfermé dans une lanterne à projection. Un dispositif convergent permet de concentrer la lumière sur la fente du spectroscope. Entre les lentilles et le spectroscope, on place la dissolution à étudier.

Cette méthode ne donne de bons résultats que si l'on examine les substances et sous la même épaisseur et avec des dissolutions de même concentration; ce qui exige l'emploi d'une quantité notable de matière.

Si l'on veut affirmer l'absence d'une terre absorbante, dans une dissolution, il faut en outre examiner la substance sur une grande épaisseur.

Or l'absorption n'est pas proportionnelle à l'épaisseur, mais varie avec elle suivant une fonction exponentielle, ce qui diminue la sensibilité de la méthode. L'examen des substances solides par réflexion permet, jusqu'à un certain point, d'obvier à ces inconvénients.

Les substances solides qui m'ont donné les meilleurs résultats sont les oxychlorures qui donnent des bandes nettes pouvant être aisément repérées. On peut opérer sur quelques milligrammes de substance que l'on examine sur le filtre même où on les a recueillis. La préparation de ces oxychlorures est des plus simples. La dissolution des chlorures est chauffée dans un creuset de platine avec du chlorhydrate d'ammoniaque.

On chauffe pour éliminer le sel ammoniac. En chauffant les chlorures anhydres à l'air, ils perdent du chlore et fixent son équivalent d'oxygène. En reprenant par l'eau la dissolution on obtient des paillettes insolubles d'oxychlorures. Si l'on élevait trop la température, on obtiendrait des oxydes.

On obvie à cet inconvénient en ajoutant au mélange primitif un mélange de chlorures de potassium et sodium qui constitue un fondant aisément fusible au chalumeau. Les oxychlorures ainsi obtenus sont cristallins et exempts d'oxydes.

J'ai fait aussi usage du verre de nitrates fondus qui représente la dissolution des nitrates à son maximum de concentration. La dissolution des nitrates est concentrée et chauffée dans une petite capsule de platine jusqu'à formation de sous-nitrate. Par refroidissement la substance se prend en un verre transparent qu'il faut examiner rapidement, si l'on veut éviter que les nitrates normaux qui accompagnent le sous-sel n'entrent en déliquescence.

Pour examiner ces substances solides, j'y concentre la lumière de l'arc. Entre la substance vivement éclairée et le spectroscope, j'interpose une lentille qui donne sur la fente une image du point lumineux. Ce mode opératoire donne d'excellents résultats et permet d'observer des bandes sur des substances dont les dissolutions ne présentaient pas d'absorption.

CHAPITRE IV.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LE FRACTIONNEMENT DES TERRES CÉRIQUES.

PURIFICATION DU THORIUM.

J'ai purifié le thorium en le transformant en acétylacétonate, que j'ai fait cristalliser dans le chloroforme, et je l'ai sublimé ensuite dans le vide. J'ai identifié mon thorium avec du thorium pur, que j'ai préparé par la méthode classique de Nilson.

Je rappelle que cette méthode consiste à transformer la thorine en sulfate anhydre. Le sulfate anhydre se dissout sans trop de difficultés dans l'eau glacée. En laissant la température remonter au voisinage de 25°C., il se forme une abondante cristallisation de sulfate à 9 molécules d'eau, très peu soluble dans l'eau. En déshydratant ces

sulfates, en les dissolvant de nouveau, on obtient une nouvelle cristallisation; après quelques tours de cristallisations, on obtient du thorium dans lequel on ne peut plus déceler trace d'impuretés et dont le poids atomique demeure constant.

Pour déterminer ce poids atomique, Nilson recommande de calciner le sel à 8 molécules, qui se forme quand on laisse cristalliser spontanément le sulfate de thorium, après l'avoir dissous dans une quantité suffisante d'eau, pour éviter la précipitation du sulfate à 9 molécules d'H^2O.

J'ai obtenu ainsi de moins bons résultats que par la calcination des sulfates anhydres. En effet :

1° On obtient des poids atomiques plus faibles par la calcination des sulfates hydratés que par la calcination des sulfates anhydres;

2° On obtient des nombres plus faibles encore par la détermination de l'eau de cristallisation.

Ce dernier résultat n'a rien qui doive surprendre et il est la conséquence directe du premier, l'erreur relative dans la détermination de l'eau étant nécessairement plus grande que l'erreur sur la détermination simultanée de l'eau et de l'anhydride sulfurique, le poids atomique (233) du thorium étant très élevé.

Quant au premier résultat, il ne peut être interprété qu'en admettant que le sulfate à 8 molécules d'eau est constamment souillé d'une certaine proportion du sel à 9 molécules. Cette proportion est très faible, il est vrai, mais trop grande pour une détermination de poids atomique. Ce dernier sel se fait d'ailleurs si aisément, qu'il vaut mieux éviter, dans une recherche aussi délicate que la détermination d'un poids atomique, de faire usage d'une pareille méthode.

D'ailleurs, la calcination du sulfate anhydre donne des résultats très satisfaisants, ainsi que les déterminations suivantes permettront d'en juger:

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique (¹).
1° Cristaux...	1,0925	0,6815	233,30
2° Cristaux...	0,5926	0,3699	233,75
3° Cristaux...	1,0230	0,6384	233,58

Ces nombres sont très suffisamment concordants.

Il suffira, pour montrer l'ordre de grandeur des variations que j'ai observées dans la détermination du poids atomique du thorium et par le dosage de l'eau, et par la transformation du sulfate hydraté en oxyde, de citer un exemple :

3° *Cristaux.*

Sulfate hydraté	1,3843	
» anhydre........	1,0293	
H^2O	25,64	pour 100
Poids atomique (déduit du dosage de l'H^2O)..	231,15	
Sulfate hydraté	1,0579	
Oxyde..................	0,4921	
Poids atomique	232,40	

SÉPARATION DU LANTHANE.

Dans mes premières recherches sur les sables monazités, après avoir séparé des terres brutes la majorité des bases yttriques par le sulfate de potasse et le cérium, par une fusion prolongée à 360°C. des nitrates mixtes avec huit fois leur poids de nitrates de potassium et de sodium, j'ai tenté d'obtenir du lanthane exempt de didyme, par une fusion prolongée à 460°, ainsi que MM. Schützenberger et O. Boudouard l'ont indiqué.

Après avoir maintenu pendant plusieurs jours le bain de nitrates à cette température et avoir précipité, de cette façon, non seulement le didyme, mais encore la plus grande partie du lanthane, la masse fut reprise par l'eau.

(¹) J'ai supposé dans les calculs le thorium quadrivalent.

La dissolution filtrée ne présentait plus, au spectroscope à main, les bandes du didyme. Mais ce caractère était insuffisant pour affirmer la pureté du lanthane, la dissolution étant relativement étendue.

Le lanthane fut précipité de sa dissolution par l'ammoniaque. Le précipité fut dissous dans l'acide nitrique et concentré à saturation.

Cette dissolution, examinée au spectroscope, sous une épaisseur de 10^{cm}, présentait un affaiblissement très sensible dans l'orangé.

J'ai répété la fusion et la même série d'opérations à trois reprises différentes, éliminant chaque fois des quantités considérables de lanthane, et toujours le spectroscope me révéla la présence du didyme, quoique à l'état de traces.

Ainsi cette méthode très pratique pour obtenir rapidement du lanthane contenant seulement des traces de didyme, ou très expéditive pour caractériser chimiquement la présence du lanthane dans un mélange de terres rares, ne permet pas de l'obtenir rigoureusement pur.

La cristallisation des nitrates doubles d'ammoniaque et des terres (méthode Auer de Welsbach) donne des résultats préférables. Il est toutefois très difficile d'éliminer complètement les dernières traces de praséodyme.

J'ai obtenu également du lanthane déjà très pur en fractionnant des éthylsulfates riches en praséodyme, le didyme s'accumulant dans les têtes du fractionnement et le lanthane dans les queues.

Enfin j'ai obtenu également du lanthane en fractionnant les oxalates de lanthane-praséodyme dans l'acide nitrique.

Cette méthode étant une des méthodes générales de fractionnement des terres rares, il ne sera pas superflu de décrire mon mode opératoire qui, du reste, diffère peu des procédés indiqués déjà par plusieurs auteurs.

Les oxalates sont mis en suspension dans l'eau bouillante. On agite continuellement, pour éviter les soubresauts, et l'on ajoute lentement de l'acide nitrique, jusqu'à

ce que la liqueur soit parfaitement limpide. On refroidit ensuite rapidement la dissolution, par un courant d'eau froide, en agitant constamment. Il se produit alors une cristallisation troublée.

Le lanthane s'accumule dans les eaux-mères. Ce mode opératoire est très expéditif.

SÉPARATION DU PRASÉODYME.

J'ai observé que les terres yttriques se fractionnent bien par la cristallisation des éthylsulfates.

Il était intéressant de rechercher si des mélanges didymiques se prêteraient également bien au fractionnement.

Le praséodyme sur lequel j'ai effectué ces recherches provenait d'un fractionnement par la méthode d'Auer de Welsbach. Il renfermait encore une forte proportion de lanthane et présentait, outre le spectre du praséodyme très intense, trois bandes du néodyme :

λ..................	581-578	assez forte
λ..................	522	faible
λ..................	512	très faible

Dès le début des fractionnements, je remarquai que le néodyme s'accumulait dans les cristaux de tête et le lanthane dans les queues.

Après une vingtaine de séries de fractionnements, j'ai pu éliminer de cette matière une forte proportion de lanthane.

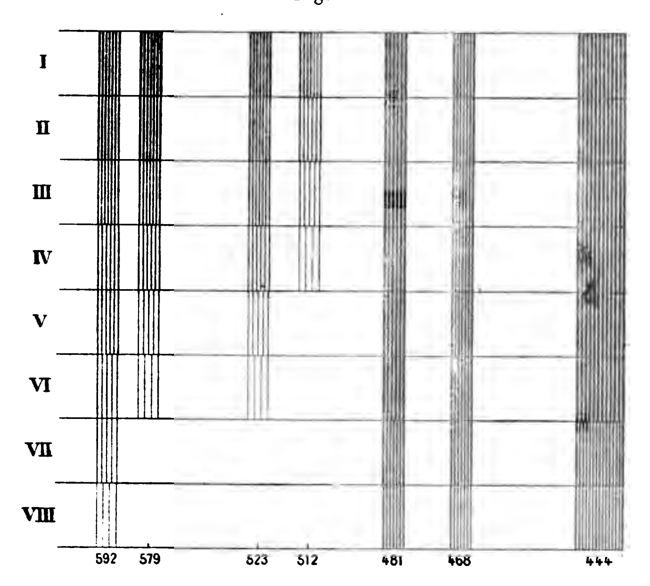
Les fractions intermédiaires, examinées sous la même épaisseur et sous forme d'éthylsulfates en dissolution saturée, ont donné les résultats suivants :

Micromètre.	λ moyen.	I.	II.	III.	IV	V.	VI.	VII.	VIII.
47-51	592	assez forte	assez forte	assez forte	faible	faible	très faible	?	?
53-56	579	forte	assez forte	faible	très faible	?	?	"	"
79-80	523	forte	assez forte	faible	très faible	?	?	"	"
84-85	512	faible	assez faible	très faible	?	"	"	"	"
103	481	très forte	très forte	très forte	très forte	très forte	très forte	forte	assez forte
112	468	forte	forte	forte	forte	forte	forte	assez forte	faible
130-140 ...	444	très forte	très forte	très forte	très forte	très forte	très forte	forte	assez forte

Il ressort de ces mesures qu'un mélange riche en praséodyme se fractionne bien à l'état d'éthylsulfate.

Cette méthode est intéressante parce qu'elle fractionne, en sens inverse de la cristallisation, des nitrates doubles des terres et d'ammoniaque. Elle pourra donc être combinée avec la précédente et donner ainsi des résultats plus rapides.

Fig. 2.



Variations spectrales de l'éthylsulfate de praséodyme-lanthane.

Les éthylsulfates de ces terres cristallisent magnifiquement. Ils sont beaucoup moins solubles et plus aisément cristallisables que les nitrates doubles qui cristallisent de plus en plus difficilement, à mesure que la proportion de lanthane diminue.

En effectuant, sur les fractions qui ne renferment plus de néodyme, des cristallisations d'oxalates dans l'acide nitrique, j'ai obtenu des fractions très riches en praséodyme.

SÉPARATION DU NÉODYME.

Mon néodyme provenait des eaux-mères incristallisables du fractionnement des nitrates doubles de terres et d'ammoniaque. Comme il renfermait des terbines et des terres yttriques, je l'ai soumis au fractionnement par le sulfate potassique.

Les dernières eaux-mères qui renfermaient peu de didyme ont été précipitées par la soude. J'ai obtenu ainsi un abondant précipité qui, après lavage, a été dissous dans l'acide formique, excellent réactif des terbines dont cette matière était une abondante source.

Je n'ai pas effectué ces fractionnements en saturant la liqueur avec le sulfate de potasse, mais en ajoutant à la dissolution une proportion de sulfate potassique telle que la moitié environ de la substance dissoute puisse se précipiter, car mon but était surtout de rechercher comment les composants du didyme se fractionnent par cette méthode, le didyme exempt de terbines et d'yttria étant complètement insoluble dans la dissolution saturée de sulfate de potasse.

Les fractions qui donnent un beau spectre de néodyme et qui ne présentent que très faiblement les bandes les plus intenses du praséodyme ont été transformées en éthylsulfates.

Comme j'ai remarqué que, dans les fractionnements de sels isomorphes, l'entraînement joue un rôle capital, j'ai pensé que l'addition d'une terre facile à éliminer comme le cérium me permettrait d'opérer sur une plus grande quantité de matière.

Pour cette raison j'ai additionné mon néodyme d'une forte proportion de cérium.

Après une dizaine de séries de fractionnements, la majorité du cérium s'est accumulée dans les eaux-mères avec les terres yttriques.

Les fractions intermédiaires ont donné à l'examen spectroscopique les résultats suivants :

Micromètre.	λ moyen.	Élément.	Fractions. I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
25.........	679	néodyme	faible	faible	faible	assez faible	douteuse	douteuse
53-57......	579	néodyme	très forte	très forte	très forte	très forte	forte	forte
73,5.......	532	néodyme	assez forte	faible	assez faible	très faible	″	″
78-80......	522	néodyme	très forte	très forte	très forte	très forte	forte	forte
84.........	512	néodyme	faible	faible	assez faible	assez faible	assez faible	très faible
86.........	509	néodyme	assez faible	assez faible	très faible	très forte	très faible	douteuse
103........	481	praséodyme	douteuse	douteuse	″	″	″	″
108........	474	?	assez forte	faible	faible	faible	assez faible	très faible
112........	468	praséodyme (1)	assez forte	assez forte	faible	faible	assez faible	très faible
117-120....	460	?	assez faible	assez faible	assez faible	assez faible	très faible	douteuse
135........	444	praséodyme	assez faible	assez faible	assez faible	douteuse	douteuse	″
152........	428	néodyme	très forte	forte	assez forte	faible	douteuse	″

(1) M. Shöttlander a montré que cette bande diffuse se superposait à une bande fine appartenant au néodyme.

La bande 53-57 de ces spectres est un triplet, la bande 78-80 un doublet.

On voit que, dans ce fractionnement, le praséodyme s'est accumulé dans les têtes contrairement à mon attente et à ce que j'étais en droit de supposer d'après mes fractionnements de praséodyme.

Quoique ce résultat soit négatif, il m'a paru intéressant de l'indiquer parce qu'il montre que la marche des fractionnements des éthylsulfates de didyme dépend essentiellement de la composition des mélanges.

SÉPARATION DU NÉODYME ET DES TERBINES.

Négligeant systématiquement le groupe si important des terbines, on lit dans la plupart des Ouvrages que, en traitant la dissolution des terres mixtes par le sulfate de potasse à saturation, on les sépare en deux groupes : les terres cériques et les terres yttriques.

C'est là une grave erreur que dans ce domaine les travaux de Marignac auraient dû dissiper depuis longtemps.

Le précipité de sulfates doubles dans la dissolution saturée de sulfate de potasse retient des terbines même en dissolution étendue par rapport aux terres dissoutes.

Et ces terres sont une des impuretés qui souillent constamment le néodyme.

Quand les eaux-mères des nitrates doubles d'ammoniaque et de didyme se refusent à cristalliser même en liqueur acide, on transforme ces sels en nitrates doubles de soude et de didyme, ainsi que l'indique Auer de Welsbach.

Dans ces eaux-mères presque incristallisables de ce fractionnement, se sont accumulées les terbines.

Pour séparer ces dernières, je précipite la dissolution par la soude pour éliminer les nitrates alcalins. Lorsque le précipité est bien lavé, je le dissous dans l'acide formique.

Lorsqu'on porte la dissolution à l'ébullition, la liqueur qui était en général sursaturée se trouble et dépose un

abondant précipité de formiates que l'on sépare. La liqueur renferme encore beaucoup de néodyme, mais si le mélange primitif renfermait encore du praséodyme, la presque totalité de cette substance est précipitée.

A cet égard l'acide formique se comporte comme le sulfate de potasse, le néodyme, plus voisin des terres yttriques que le praséodyme, s'accumule dans les eaux-mères.

Par de nouvelles concentrations on obtient des précipités de moins en moins roses et l'on a finalement une dissolution sirupeuse que l'on rejette de ces fractionnements, quoiqu'elle renferme encore beaucoup de terbines, parce qu'elle contient toujours une notable proportion d'yttria provenant de l'imperfection des premiers traitements, qui modifie du tout au tout la solubilité des formiates terbiques.

Les précipités de formiates riches en terbines sont calcinés et transformés en sulfates. Je dissous ces sulfates dans une grande quantité d'eau que je sature ensuite de sulfate de potasse finement pulvérisé; par agitation il se forme un abondant précipité de sulfates doubles et la liqueur se décolore. Je la laisse au contact du sulfate potassique jusqu'à ce qu'elle ne présente plus les bandes du didyme au spectroscope à main.

Le précipité est alors séparé de la liqueur. Le volume de la dissolution étant connu, j'y ajoute à l'ébullition de la potasse qui donne un précipité toujours très faible par rapport au volume de liquide employé. Ce précipité est lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne bleuissent plus le tournesol. Par ébullition avec l'acide oxalique, les hydrates sont ensuite transformés en oxalates. Ces oxalates sont blancs.

Par calcination ils donnent des oxydes dont la coloration est plus ou moins foncée suivant la provenance et la nature du minéral d'où ces terres ont été extraites. Ces terres appartiennent au groupe des terbines.

En pesant les oxydes on détermine la quantité d'oxydes

contenus dans 100cc de dissolution de sulfate potassique et que je désignerai sous le nom de *solubilité* à défaut d'une expression plus appropriée.

Le précipité de sulfates doubles est traité par la potasse à l'ébullition, comme le recommande Marignac. Les hydrates sont ensuite transformés en oxalates. Ces derniers sont calcinés et les oxydes transformés en sulfates sont traités comme précédemment.

Pour n'obtenir plus de précipité dosable il faut répéter ces opérations six ou sept fois et encore le didyme n'est pas complètement séparé des terbines.

Voici quelques résultats obtenus avec le néodyme de la cérite :

	Numéros d'ordre des précipitations.	Solubilités.
1° Formiates	1...	0,3865
	2...	0,3664
	3...	0,2560
	4...	0,1128
	5...	Indosable
	6...	Indosable

	Numéros d'ordre des précipitations.	Solubilités.
2° Formiates	1...	2,574
	2...	0,7470
	3...	0,2856
	4...	0,1688
	5...	0,0756
	6...	Indosable
	7...	Indosable

Le néodyme ainsi obtenu et paraissant exempt de terbines a été de nouveau fractionné à l'état de nitrate double sodique et j'ai retrouvé encore des terbines dans les dernières eaux-mères.

CHAPITRE V.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LE FRACTIONNEMENT DES TERRES YTTRIQUES.

FRACTIONNEMENT DES ACÉTYLACÉTONATES YTTRIQUES DES SABLES MONAZITÉS.

A l'époque où j'entrepris ces expériences, je me proposais de rechercher s'il était légitime d'admettre, dans les terres yttriques des sables monazités, l'existence d'une

terre nouvelle dont le poids atomique serait approximativement égal à 100.

Les oxydes provenant des traitements des sables monazités, décrits précédemment, ont été dissous dans l'acide chlorhydrique. Les chlorures ont été traités à l'ébullition par l'hyposulfite de soude, l'élément hypothétique devant être contenu dans la portion de ces terres qui précipite par ce réactif, encore que M. Crookes [1] ait démontré que ce réactif est un agent de fractionnement très grossier et qu'il précipite partiellement l'yttrium.

MM. Schützenberger et Boudouard avaient fractionné des sulfates par cristallisation et des nitrates par pyrogénation. Il importait d'employer une méthode totalement différente et de voir si l'on obtiendrait des résultats analogues ou différents de ceux que ces auteurs avaient obtenus.

Ayant constaté que les acétylacétonates des terres rares sont solubles dans la plupart des dissolvants organiques et se prêtent aisément aux fractionnements, il a semblé intéressant d'appliquer à ce cas une méthode paraissant aussi avantageuse.

Les acétylacétonates furent préparés de la façon suivante :

Les nitrates en solution aqueuse très diluée (5^{gr} par litre) furent précipités par l'ammoniaque. Le précipité fut lavé par décantation. L'acétylacétone $CH^3COCH^2COCH^3$ fut ajoutée en quantité théorique. Les hydrates gélatineux se transformèrent en acétylacétonates cristallins du type

$$\begin{array}{ccccc} & & & & /COCH^3 \\ \begin{matrix}CH^3CO\diagdown \\ CH^3CO\diagup\end{matrix} CH & - & Y & - & CH \\ & & | & & \diagdown COCH^3 \\ & & CH & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ & CO & & CO & \\ & | & & | & \\ & CH^3 & & CH^3 & \end{array}$$

[1] *Chem. News*, t. LXXIV, n° 1931, p. 259; 27 novembre 1896.

Les cristaux furent filtrés, séchés à l'air et fractionnés dans des dissolvants appropriés.

Les dérivés métalliques furent fractionnés dans l'alcool d'abord, dans le benzène ensuite. On changea à dessein de dissolvant dans l'espérance de reculer les limites des séparations.

Ces deux réactifs dissolvent abondamment les acétylacétonates yttriques à chaud et les abandonnent en aiguilles par le refroidissement.

Dans l'alcool, les corps de faible poids atomique se concentrent dans les premiers cristaux; au bout de six tours de fractionnement de ces têtes, les eaux-mères et les cristaux ont sensiblement le même poids atomique 95 environ. Les portions intermédiaires se scindent en des termes dont la valeur numérique se resserre de plus en plus et la majeure partie de la matière était comprise entre les limites 98 et 102.

Voici les résultats que les différentes fractions ont donnés à l'analyse et le détail des fractionnements:

Première cristallisation. — Les cristaux et les eaux-mères furent soumis séparément à la cristallisation.

Deuxième cristallisation. — Les cristaux de la première cristallisation donnèrent des premiers cristaux qui furent redissous, des cristaux de deuxième jet (*a*) et des eaux-mères (*b*) qui furent analysées.

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*a*).........	0,5741	0,2933	101,3
(*b*).........	0,5552	0,2897	106,9

Les eaux-mères de la première cristallisation donnèrent des premiers cristaux qui furent redissous et des eaux-mères (*c*) qui furent analysées.

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*c*).........	0,5282	0,2734	104,7

Troisième cristallisation. — Les premiers cristaux de

la deuxième cristallisation donnèrent des premiers cristaux qui furent redissous, des seconds cristaux qui furent également redissous, des troisièmes cristaux (*a*) et des eaux-mères (*b*) qui furent analysés.

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*a*)........	0,4529	0,2294	99,2
(*b*).........	0,3246	0,1675	103,9

Les premiers cristaux du fractionnement parallèle effectué sur les eaux-mères de la première cristallisation donnent : 1° des cristaux qui furent redissous ; 2° des eaux-mères (*c*) qui furent analysées.

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*c*)..........	0,4531	0,2344	104,6

Quatrième cristallisation. — Les premiers cristaux de la précédente cristallisation donnèrent : 1° des cristaux qui furent redissous ; 2° des cristaux (*a*) ; 3° des cristaux (*b*) ; 4° une eau-mère (*c*), qui furent analysés.

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*a*).........	0,3856	0,1929	96,1
(*b*).........	0,4170	0,2094	97,0
(*c*)..........	0,1015	0,0524	104,0

Les deuxièmes cristaux de la précédente cristallisation donnèrent des cristaux (*d*) et une eau-mère (*e*) qui furent analysés.

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*d*).........	0,5533	0,2786	97,7
(*e*).........	0,4188	0,2143	101,9

Le fractionnement parallèle donna des cristaux (*f*) et une eau-mère (*g*).

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*f*)..........	0,5985	0,3023	98,5
(*g*).........	0,5399	0,2759	101,4

Cinquième cristallisation. — Les premiers cristaux de la cristallisation précédente donnèrent des cristaux qui furent redissous et une eau-mère (*a*) qui fut analysée.

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*a*)..........	0,5799	0,2898	95,9

Sixième cristallisation. — Les premiers cristaux de la cristallisation précédente donnèrent des cristaux (*a*) et une eau-mère (*b*).

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*a*)..........	0,4201	0,2095	95,3
(*b*)..........	0,4651	0,2329	95,7

La concordance de ces trois derniers résultats prouve que le fractionnement des acétylacétonates yttriques offre, par cristallisation dans l'alcool, une limite de termes indédoublables par cette méthode, égale à 95,5.

Ce nombre diffère du poids atomique de l'yttrium 89,5 de six unités. Ces résultats confirmaient donc les résultats de MM. Schützenberger et Boudouard. Réunissant les portions de poids atomiques voisins, de nouvelles séries de fractionnements furent effectuées dans le benzène.

1° *Fractions dont le poids atomique oscillait entre les limites* (95-97).

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*a*)...........	0,2597	0,1294	95,1
(*b*)...........	0,3843	0,1925	96,4
(*c*)...........	0,3429	0,1720	96,8
(*d*)...........	0,2877	0,1444	96,9
(*e*)...........	0,6006	0,3022	97,5

2° *Fractions dont le poids atomique oscillait entre les limites* (98-102).

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*a*).........	0,5800	0,2920	97,7
(*b*).........	0,6078	0,3076	98,9
(*c*).........	0,3940	0,2008	100,7
(*d*).........	0,3552	0,1862	108,5

3° *Fractions dont le poids atomique oscillait entre les limites* (103-105).

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
(*a*)	0,1490	0,0749	97,2
(*b*)	0,3473	0,1776	101,6
(*c*)	0,4957	0,2553	103,4
(*d*)	0,4613	0,2407	106,9
(*e*)	0,2401	0,1257	107,8

Il résulte de ces nombres que le fractionnement dans le benzène conduit aux mêmes limites que le fractionnement dans l'alcool.

Les résultats de MM. Schützenberger et O. Boudouard étaient donc ainsi doublement confirmés par ce travail ([1]).

TERRES YTTRIQUES DE L'ÆSCHYNITE.

PYROGÉNATION DES NITRATES.

La dissolution des sulfates doubles d'yttria et de potasse, obtenue à la suite des traitements décrits p. 208 a été précipitée par l'ammoniaque.

Les hydrates ont été lavés puis redissous dans l'acide nitrique et les précipitations ont été renouvelées jusqu'à ce que toute trace d'acide sulfurique et de potasse fût éliminée. Ces précautions sont indispensables lorsqu'on se propose de soumettre les nitrates à une décomposition partielle sous l'influence de la chaleur.

La dissolution des nitrates renfermant environ 300^{gr} d'oxydes a été évaporée à siccité et les nitrates fractionnés par pyrogénation.

Par une première fusion à 280°, j'ai obtenu une matière insoluble dans l'eau bouillante. Cette matière, redissoute dans le moins possible d'acide nitrique, n'a pas précipité par l'eau oxygénée, ce qui excluait la présence du thorium et a donné, par addition d'ammoniaque, un

([1]) URBAIN et E. BUDISCHOVSKY, *Comptes rendus*, 22 mars 1897.

précipité rigoureusement blanc, ce qui excluait la présence du cérium.

Par refroidissement, la liqueur séparée du premier précipité a donné un second précipité qui fut également séparé par filtration. Enfin la dissolution claire soumise à la cristallisation abandonna des cristaux roses. Ces trois portions furent analysées.

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
Premier précipité..............	2,4717	1,3505	120,5
Deuxième précipité............	2,2894	1,2482	119,8
Cristaux roses..................	1,8054	1,0069	127,1

Ce premier résultat prouve qu'avec les terres yttriques de l'æschynite on obtient de meilleurs résultats par la cristallisation des sous-nitrates que par une décomposition ignée de la matière telle qu'une fraction demeure indissoute lors de la reprise par l'eau après refroidissement.

Les eaux-mères évaporées à sec et soumises à une fusion vers 300° ont donné un précipité insoluble dans l'eau bouillante, un précipité insoluble dans l'eau froide, un précipité par addition d'alcool à la dissolution.

Ces trois portions ont fourni les résultats suivants à l'analyse :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
Premier précipité..............	0,6215	0,3350	116,3
Deuxième précipité.............	1,4468	0,7714	113,0
Troisième précipité............	1,7830	0,9537	114,0

L'addition d'alcool ayant l'avantage de donner un précipité qui se filtre plus aisément que la dissolution aqueuse, j'ai opéré ensuite de la façon suivante :

Les eaux-mères furent évaporées à sec; la masse maintenue en fusion à la température de 300° a donné, par refroidissement, une masse vitreuse qui, après pulvérisation, a été traitée par l'alcool bouillant.

La portion insoluble dans l'alcool a été traitée par l'eau bouillante. J'ai obtenu à l'analyse :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
Précipité insoluble dans l'alcool et dans l'eau.................	1,5533	0,8262	112,3
Précipité insoluble dans l'alcool et soluble dans l'eau..........	2,2090	1,1246	100,4

La dissolution de ces différentes portions, examinée au spectroscope, présentait un spectre analogue composé des bandes d'absorption suivantes :

Longueurs d'onde.	Qualités des bandes.
654-640	Assez forte.
540-543	Faible.
537-535	Faible.
522-524	Très forte. Estompée à droite.
491-484	Forte. Estompée à gauche.
454-448	Assez forte.

Les eaux-mères présentaient un spectre analogue quoique moins intense. Elles offraient, en outre, le spectre caractéristique du néodyme.

Ces premiers fractionnements avaient pour but d'éliminer de la matière initiale la plus grande partie de l'ytterbium et de l'erbium que renfermait la matière.

Les eaux-mères riches en yttria et en terbines, pauvres d'ytterbium et d'erbium, ont été débarrassées de l'alcool, reprises par l'eau et additionnées d'une dissolution saturée chaude de sulfate de potasse.

La dissolution a ensuite été concentrée fortement. J'ai obtenu ainsi un abondant précipité riche en terbines. Sur cette matière, j'ai effectué une série de fractionnements par le sulfate de potasse.

J'ai effectué sur les eaux-mères de cette précipitation un grand nombre d'expériences ; j'ai expérimenté le fractionnement de divers sels organiques, acétates, butyrates, chloracétates, etc., qui m'ont pris beaucoup de temps sans grand profit.

Enfin, cette matière a été transformée en éthylsulfates, expériences que je décrirai ultérieurement (p. 244).

Les terres obtenues précédemment par le fractionnement des azotates fondus ont été de nouveau converties en azotates et soumises à de nouvelles décompositions fractionnées par la chaleur à des températures voisines de 300°.

Chaque fois, la matière fondue après refroidissement était pulvérisée et reprise par l'alcool.

a. Fraction de poids atomique 120,5.

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
Précipité insoluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau	1,3939	0,7965	135,9
Précipité insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau............	0,8400	0,4462	111,9
Portions solubles dans l'alcool ..	1,6724	0,8917	113,0

b. Fraction de poids atomique 119,8.

Précipité insoluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau	0,9826	0,5639	137,6
Précipité insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau............	1,4344	0,7646	113,0
Portions solubles dans l'alcool ..	1,4024	0,7533	115,3

c. Fraction de poids atomique 127.

Précipité insoluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau	0,8094	0,4637	136,9
Précipité insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau	0,9385	0,5093	118,3
Portions solubles dans l'alcool ..	1,2106	0,6554	117,6

d. Fraction de poids atomique 114,5.

Précipité insoluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau	0,8525	0,4828	132,9
Précipité insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau............	0,9630	0,5091	110,5
Portions solubles dans l'alcool ..	1,1387	0,5977	109,5

e. Fraction de poids atomique 113.

Précipité insoluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau	1,8658	1,0457	129,0
Précipité insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau	0,8169	0,4249	106,0
Portions solubles dans l'alcool ..	1,1097	0,5813	108,1

Ces différentes fusions ne m'ont donné que très peu de terres dont le poids atomique fût voisin de 130, et je devais désespérer d'aller bien loin par l'emploi de cette méthode.

D'ailleurs, la coloration des oxydes prouvait que la matière renfermait une forte proportion de terbines, et ces substances gênent la séparation des terres yttriques par cette méthode.

Ces diverses fractions furent transformées en éthylsulfates dont le fractionnement a donné les résultats décrits p. 244.

FRACTIONNEMENT DES ÉTHYLSULFATES.

J'ai étudié, au point de vue de la façon dont ils se comportent au fractionnement, un grand nombre de sels de la famille de l'yttria.

Des sels que j'ai étudiés, ce sont les éthylsulfates qui m'ont donné les meilleurs résultats.

Ces dérivés, qui cristallisent en magnifiques prismes hexagonaux, ont été décrits par M. Alen et déterminés par M. Topsoë.

Ils se préparent aisément par double décomposition entre les sulfates yttriques et l'éthylsulfate de baryum.

Il importe que les sulfates soient rigoureusement exempts d'acide libre, car, en liqueur acide, les éthylsulfates se saponifient partiellement, surtout quand on les chauffe.

Ils se comportent de la manière suivante au fractionnement :

Les cristaux qui se déposent en premier ont une teinte

indécise qui tire sur le rose orangé; le spectre d'absorption de leur dissolution est faible.

Si la substance renferme du didyme, cette substance s'y accumule à tel point qu'on ne peut plus l'apercevoir dans les autres portions du fractionnement, quoique l'éthylsulfate de didyme, exempt de terres yttriques, soit très soluble.

Des terres du groupe erbique, l'X de Soret apparaît dans les têtes de cristallisation avec un spectre sensiblement plus intense que celui du nouvel erbium.

J'ai fractionné parallèlement des terres yttriques provenant de l'æschynite et des sables monazités. Après deux cristallisations seulement des cristaux de tête, j'ai obtenu les résultats suivants :

1° *Terres yttriques de l'Æschynite.*

Divisions du micromètre.	Longueurs d'onde.	Éléments.	1ers cristaux.	2es cristaux.
32........	654	erbium	faible	assez forte
34........	640	holmium	»	»
54-56.....	582-572	didyme	faible et diffuse	»
67........	543	?	»	faible
69........	530	erbium	»	»
72........	536	holmium	faible	forte
78........	523	erbium	»	assez forte estompée à droite
79........	520	didyme	très faible	faible
100.......	485	erbium-X	faible	forte
108.......	474	dysprosium	très faible	faible
125-130...	453-450	dyspr.-erbium	faible	très forte

2° *Terres yttriques des sables monazités.*

Après deux cristallisations dans l'eau, les cristaux de tête qui présentaient un spectre de didyme assez intense ont été dissous dans l'alcool.

Les premiers cristaux qui se sont déposés, riches en didyme, ont été dissous dans l'eau et précipités par l'acide oxalique.

Les oxalates calcinés ont été dissous dans l'acide nitrique et la dissolution sirupeuse des nitrates, exempte d'acide libre, a été traitée par une dissolution saturée à chaud de sulfate de potasse. Je décrirai plus loin les expériences relatives à ce precipité.

La dissolution alcoolique présentait encore très faiblement le spectre du didyme.

Le spectre de cette dissolution était le suivant :

Divisions du micromètre.	Longueurs d'onde.	Éléments.	Eaux-mères.	Cristaux.
31............	654	erbium	faible	assez forte
34............	640	holmium	»	»
54-56.........	582-572	didyme	très faible	estompée
66............	546	?	»	faible
69............	540	erbium	»	»
72............	536	holmium	faible	forte
78............	523	erbium	assez forte	assez forte
79............	520	didyme	faible	faible
99............	484	erbium	douteuse	forte
101...........	483	holmium	»	faible
108...........	474	Dysprosium	douteuse	»
124-129.......	453-450	Dyspr.-erbium	faible	forte

Ce Tableau montre que le fractionnement des éthylsulfates yttriques des sables monazités se comporte comme celui de l'æschynite.

Il montre en outre que le fractionnement dans l'alcool donne pour le didyme les mêmes résultats que le fractionnement dans l'eau.

Quelques déterminations de poids atomiques faites dans le cours de ces fractionnements donneront une idée de l'efficacité de la méthode.

La majorité du didyme et des terbines ayant été éliminée par le sulfate potassique, j'ai obtenu :

1° *Yttria de l'æschynite* (1).

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
1............	1,7542	0,8795	97,7
2............	0,6321	0,3428	118,2
3............	1,8698	1,0410	126,7
4............	1,1980	0,6938	141,1
5............	0,7299	0,4334	151,3

2° *Yttria des sables monazités.*

Les têtes de cristallisation fractionnées dans l'alcool ont donné les résultats suivants :

	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
1.............................	1,3673	0,6916	98,7
2............................. (Matière renfermant encore un peu de didyme).	0,6704	0,3509	107,8
3.............................	0,5293	0,2679	98,9
4.............................	0,7933	0,4030	99,9

Ces résultats montrent que si l'on fait abstraction du didyme et des terres du groupe terbique éliminés partiellement par le sulfate de potasse, les cristaux ont un poids atomique plus faible que les eaux-mères, et que la limite inférieure du fractionnement est voisine de 99.

Ainsi je retrouvais des résultats analogues à ceux que m'avaient fournis les acétylacétonates et ces mesures pouvaient être considérées comme une confirmation des recherches de MM. Schützenberger et O. Boudouard.

Toutefois les caractères de cette substance me faisaient supposer qu'elle devait être d'une nature complexe :

La coloration jaune de son oxyde permettait d'y supposer la présence du terbium.

(1) Ces mesures ont été obtenues avec les fractions de l'yttria de l'æschynite les moins basiques. *Voir* p. 241.

Examinée sous une épaisseur convenable au spectroscope, elle présente, quoique très faiblement, les bandes de l'holmium, du dysprosium, de l'erbium et même du didyme.

Son poids atomique relativement faible montrait qu'elle devait renfermer surtout de l'yttrium ; mais pourquoi cette limite était-elle semblable à celle que m'avaient fournie les acétylacétonates et à MM. Schützenberger et O. Boudouard les sulfates et les nitrates?

Ce n'est que beaucoup plus tard que j'eus la clef de ce mystère, mais je disais à cette époque : « J'admets jusqu'à preuve du contraire que cette substance est de l'yttrium impur.

» Ainsi l'on obtient, par des méthodes variées et essentiellement distinctes, une de ces limites de fractionnement comme on peut en observer si fréquemment dans le traitement des terres rares.

» En admettant que cette substance est nouvelle, on risquerait de tomber dans une erreur analogue à celle de M. Delafontaine lorsqu'il annonça la découverte du *phillippium*. La constance relative du poids atomique de cette matière est un caractère insuffisant pour son identification. Car une méthode de fractionnement, si efficace qu'elle paraisse, ne permet pas, en général, d'éliminer d'une substance à peu près pure les dernières traces d'impuretés et il suffit de jeter un coup d'œil sur la littérature des terres rares pour se rendre compte des difficultés extrêmes que présente la purification d'un corps tel que l'yttrium. »

Les cristaux qui se déposent ensuite dans le fractionnement des éthylsulfates deviennent de plus en plus roses. Le spectre du nouvel erbium y devient plus intense et le spectre de l'X de Soret (holmium et dysprosium) s'y affaiblit graduellement.

On obtient ensuite des dissolutions qui ne présentent

plus du tout le spectre de l'holmium et où l'on voit apparaître deux bandes très faibles qui sont attribuables au thulium.

Enfin le spectre de l'erbium s'affaiblit à son tour, les cristaux qui se déposent deviennent de moins en moins roses et finalement on obtient des eaux-mères où se sont accumulées toutes les impuretés provenant soit de l'insuffisance des traitements antérieurs et surtout des réactifs, il est vrai, mais qui ne présentent plus de bandes d'absorption. Après avoir précipité cette dissolution par l'ammoniaque pour séparer les métaux alcalino-terreux et par l'acide oxalique pour éliminer le fer, l'alumine, le manganèse, etc., j'en ai isolé une terre de poids atomique 151,5 et dont l'oxyde calciné au rouge blanc ne présentait aucune trace de coloration.

Spectre des derniers cristaux. — Æschynite.

Divisions du micromètre.	Longueurs d'onde.	Eléments probables.	Qualités des bandes.
24......	684	thulium.	faible
32......	654	erbium	faible
69......	540	erbium	très faible
78......	523	erbium	forte
99......	486	erbium	forte
115–120.	459–465	thulium	faible
129.....	451	erbium	faible

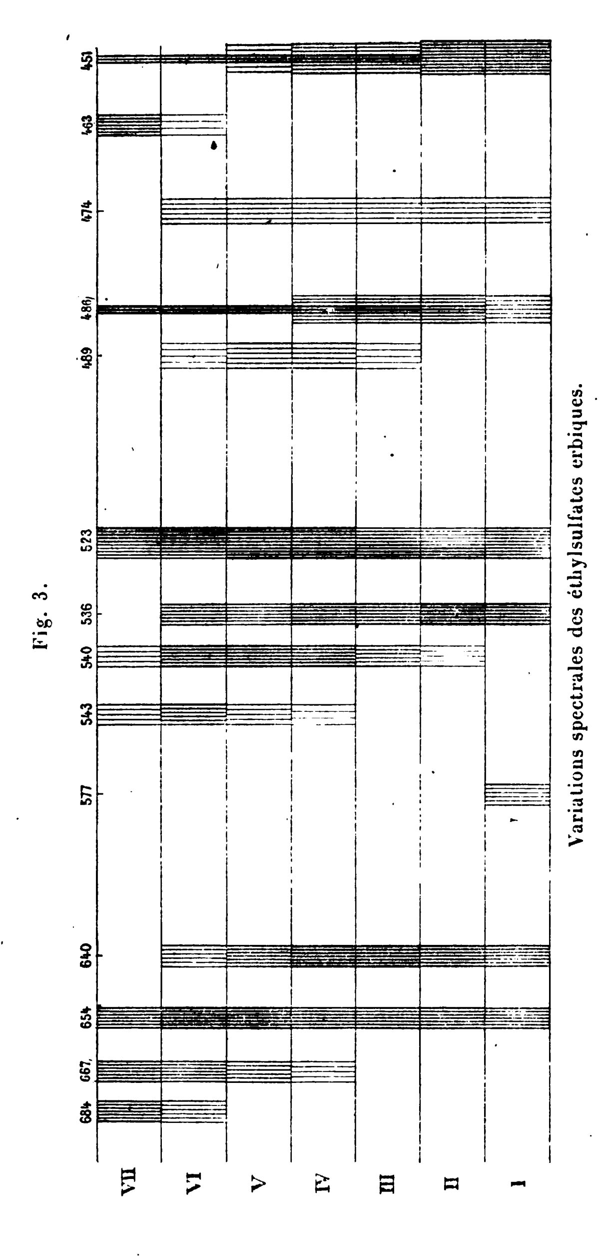


Fig. 3.

Variations spectrales des éthylsulfates erbiques.

Fractions intermédiaires.

Divisions du micromètre.	Longueurs d'onde.	Éléments.	I.	II.	III.	IV.
24......	684	Tm	faible, nette	"	"	"
27,5....	667	Er	faible	très faible	extrêmement faible	"
32......	654	Er	forte	forte	assez forte	assez forte
34......	640	Ho	faible	faible	assez forte	assez forte
66......	544	?	très faible	extrêmement faible	douteuse	"
69......	540	Er	assez forte	assez forte	faible	assez faible
71,6....	536	Ho	assez faible, nette	assez forte	assez forte	forte est. à droite
78......	523	Er	très forte est.	très forte est.	très forte est.	forte est. à gauche
97......	489	?	faible, large	faible, large	très faible	extrêmement faible
99......	486	Er-Ho	forte, nette	forte est.	très forte	forte diffuse
108.....	474	Dy	extrêmement faible	extrêmement faible	extrêmement faible	extrêmement faible
117.....	463	Tm	douteuse	"	"	"
129.....	451	Dy-Er	forte, nette	très forte	très forte	extrêmement forte large

Ces mesures montrent dans quel sens s'effectuent les séparations par cette méthode :

Terbium-yttrium, holmium-dysprosium, erbium-ytterbium.

La comparaison de ces résultats avec ceux que j'avais obtenus antérieurement montre, en outre, que cette méthode de fractionnement est bien supérieure aux précédentes.

SUR LA NATURE DU DIDYME QUI ACCOMPAGNE L'YTTRIA.

M. O. Boudouard a annoncé récemment qu'il avait séparé de l'yttria des sables monazités une terre de didyme peu soluble dans le sulfate potassique et présentant tous les caractères du néodyme.

J'ai indiqué précédemment (p. 244) que les terres provenant des têtes de cristallisation des éthylsulfates yttriques entraînaient le didyme qui avait échappé à une élimination préalable des terres du groupe cérique par le sulfate de potasse.

J'ai éliminé ce didyme des têtes yttriques par de nouvelles précipitations par le sulfate potassique et j'ai observé que si le didyme ainsi obtenu présentait surtout les caractères du néodyme, il ne pouvait être identifié entièrement avec le néodyme et contenait une forte proportion de terres étrangères.

Le spectre de cette substance était moins intense que le spectre d'une dissolution de néodyme pur de même concentration et examiné sous la même épaisseur.

Outre les bandes du néodyme on pouvait distinguer les bandes de l'X de Soret, quelques bandes de l'erbium et du praséodyme. Toutefois ces dernières bandes étaient très faibles.

Quelques fractionnements par le sulfate potassique en présence d'alcool ont mis en évidence les terres du groupe

terbique, et un fractionnement par l'ammoniaque en présence d'eau oxygénée a suffi pour caractériser la présence d'une trace de cérium.

Ainsi cette substance est en définitive riche en néodyme et je confirme pleinement l'opinion de M. Boudouard lorsqu'il recommande cette nouvelle méthode comme devant donner des résultats expéditifs pour la préparation du néodyme.

Il est intéressant de remarquer que parmi les bandes du praséodyme que l'on peut observer dans cette matière, la bande $\lambda = 469$ est nettement visible tandis que les bandes $\lambda = 444$ et $\lambda = 482$ sont à peine visibles. M. Demarçay [1] et MM. Krüss et Nilson [2] ont fait des observations analogues sur la variation d'intensité relative de ces bandes.

D'autre part la bande $\lambda = 499$ que l'on observe dans ce spectre présente un aspect tout différent de celui que l'on observe dans le spectre du praséodyme où elle est large et diffuse tandis que dans ce composé elle est fine et nette. M. Schöttlander attribue cette bande au néodyme.

Théoriquement il ne devait pas rester de didyme dans les terres yttriques après le traitement par le sulfate de potasse; mais, comme j'ai déjà eu l'occasion de le faire remarquer à propos des traitements des minéraux, ce traitement est un fractionnement. Le sulfate double de didyme et de potasse est rigoureusement insoluble dans une dissolution saturée de sulfate de potasse; mais, comme l'a fait remarquer Marignac, la solubilité du sulfate de didyme est profondément modifiée par la présence des terres yttriques.

Et bien avant Marignac, Delafontaine remarque que ses terbines sont souillées de didyme, et, chose plus remarquable encore, il dit que son didyme avait un spectre in-

---

(1) *Loc. cit.*
(2) *Loc. cit.*

complet. Ce didyme était sans doute identique à celui dont nous nous occupons ici, de sorte que Delafontaine avait probablement isolé le néodyme vingt ans avant Auer de Welsbach.

Je n'ai pu pousser très loin cette recherche parce que je ne disposais que d'une quantité insuffisante de matière; mais ces résultats prouvent nettement la présence des terbines dans les têtes de fractionnement des éthylsulfates yttriques. Il devenait dès lors fort probable qu'en poursuivant ce fractionnement j'obtiendrais dans les têtes de cristallisation des terbines et que les queues en seraient exemptes, de même qu'elles étaient exemptes de didyme. L'expérience confirma pleinement ces prévisions.

SUR LA NATURE EXACTE DE LA SUBSTANCE DE POIDS ATOMIQUE 97.

Dans l'exposé de mes premières recherches sur le fractionnement des éthylsulfates de la série yttrique, j'indiquais (p. 250) dans quel ordre se déposent ces sels. Mes recherches ultérieures sur le même sujet ont confirmé mes précédents résultats.

Toutefois, il est important d'insister sur ce fait que l'emploi unique de la méthode ne m'a pas permis jusqu'ici d'isoler, de ce mélange extrêmement complexe, l'un de ces corps à l'état de pureté, mais de séparer ces matières en groupes de corps sur lesquels les autres méthodes indiquées deviennent plus aisément applicables.

En outre, dans ce fractionnement, les composants des terres yttriques ne se séparent pas les uns des autres d'une manière également nette.

S'il est aisé d'obtenir des dissolutions renfermant de l'erbium et rigoureusement exemptes d'holmium, il est extrêmement difficile d'éliminer complètement l'erbium des fractions riches en holmium.

De même, si les terbines sont rejetées très aisément dans les têtes du fractionnement, on peut retrouver de l'yttrium dans presque toutes les fractions.

Enfin, si dans les portions à poids atomique faible on obtient très rapidement des fractions de poids atomique voisin de 97, cela tient uniquement à la difficulté que l'on éprouve à séparer de l'yttrium de petites quantités de terbines.

Lorsque, pour éliminer des terres yttriques la trace de didyme qui la souille, on traite ces terres par le sulfate de potasse, on précipite en même temps la majorité des terbines (p. 234).

L'yttria reste donc souillée de la trace de terbine qu'elle retient comme les terbines retenaient elles-mêmes le néodyme.

Et ce mélange, dont on peut éliminer sans trop de peine l'ytterbium et l'erbium, correspond au poids atomique moyen 97 et présente dès lors une fixité remarquable.

J'ai dit précédemment, en m'appuyant sur les caractères de cette terre, qu'elle devait renfermer surtout de l'yttrium. Depuis j'ai résolu le problème d'une façon complète en séparant de cette matière l'yttrium à poids atomique 89 et des terres appartenant au groupe des terbines et dont le poids atomique fut trouvé égal à 152, nombre probablement au-dessous de la réalité, mais que je n'ai pu dépasser parce que je n'ai pu extraire qu'un gramme environ de cette dernière substance.

Dans les queues du fractionnement des éthylsulfates yttriques qui ne renferment plus les terres du groupe terbique et du groupe holmique, mais seulement de l'ytterbium, de l'erbium et de l'yttrium, j'ai pu extraire, par divers fractionnements que je décrirai plus loin, de l'yttrium dont le poids atomique fut trouvé égal à 88,8. Je n'ai pas rencontré, entre les termes extrêmes 162 et 89

environ, de ces fractionnements de termes intermédiaires qui n'aient pu se dédoubler en terme à poids atomique plus élevé et en terme à poids atomique plus faible.

Ces heureux résultats n'étaient dus qu'à l'*absence* de terres terbiques.

D'autre part, par des cristallisations multipliées des têtes de fractionnement des éthylsulfates de poids atomique métallique initial 97, les terbines s'accumulèrent dans les premiers cristaux comme l'avait fait le didyme dans les fractionnements précédents.

Après un nombre suffisant de cristallisations, environ soixante, la couleur des oxydes des différentes portions variait de l'orangé foncé (têtes) au blanc légèrement rosé (queues); les portions intermédiaires avaient la teinte crème des oxydes de la substance initiale. Les queues qui renfermaient encore une trace d'erbium ont donné, après quelques fractionnements, des oxalates en solution azotique de l'yttrium à oxyde parfaitement blanc et de poids atomique 89.

Les têtes ont été caractérisées comme appartenant au groupe des terbines par la faible solubilité de leurs formiates.

L'oxyde provenant de la calcination des oxalates à basse température, quoique fortement coloré, perd environ $\frac{1}{1000}$ de son poids par calcination dans l'hydrogène dans lequel il devient parfaitement blanc.

L'oxyde calciné à la température de la chaleur blanche est très peu coloré et perd environ $\frac{1}{10000}$ de son poids dans l'hydrogène.

Cet oxyde fut transformé en un verre de nitrates et examiné par réflexion au spectroscope; je n'ai pu observer, dans la partie visible de son spectre, que deux bandes :

	Micromètre.	λ.	
Holmium.....	70	538	à peine visible.
Dysprosium ..	121-130	(454-450)	intense.

Ces différents caractères suffisent pour montrer que cette matière est encore complexe.

Mais ces expériences prouvent que l'yttria des sables monazités renferme surtout de l'yttrium à poids atomique voisin de 89 et qu'*il n'existe pas,* du moins en quantité appréciable, *d'élément dont le poids atomique serait environ égal à* 100 *ou* 97.

DÉTAILS DES FRACTIONNEMENTS AUXQUELS FURENT SOUMISES LES DIVERSES PORTIONS DES ÉTHYLSULFATES YTTRIQUES DES SABLES MONAZITÉS ET DE L'ÆSCHYNITE.

1° *Queues de fractionnement des éthylsulfates.*

La dissolution de ces terres présentait un beau spectre de nouvel erbium.

On ne pouvait y apercevoir en dissolution saturée des éthylsulfates et, sous une épaisseur de $0^m,20$, aucune trace des bandes de l'X de Soret.

La dissolution fut traitée plusieurs fois de la manière suivante : 1° précipitation par l'ammoniaque; 2° dissolution des hydrates dans l'acide nitrique; 3° précipitation des nitrates par l'acide oxalique; 4° calcination des oxalates; 5° transformation des oxydes en sulfates et dissolution des sulfates.

Ces divers traitements ont pour but la séparation des métaux alcalino-terreux, du fer, de la magnésie, de l'alumine et du manganèse qui pouvaient souiller cette matière.

Les oxydes calcinés soit à basse température, soit à la température de la chaleur blanche, ne présentaient aucune teinte crème ou chamois, même après avoir été humectés d'eau; ce qui excluait dans cette substance la présence des terbines.

Ces oxydes présentaient une belle teinte rose caractéristique de l'erbium.

Les nitrates furent d'abord soumis à la décomposition ignée et scindés ainsi en dix-huit fractions. Puis, chaque

fraction étant en proportion trop faible pour que ce traitement puisse être poursuivi, le fractionnement put être continué par l'ammoniaque diluée.

FRACTIONNEMENTS PAR L'AMMONIAQUE.

La dissolution étendue des nitrates jusqu'à ce qu'elle paraisse incolore est additionnée d'ammoniaque diluée de manière à avoir un faible précipité, gélatineux, léger et sans grumeaux. La dissolution est portée à l'ébullition et maintenue à cet état jusqu'à ce que le précipité se soit transformé en sous-nitrates plus denses et facilement séparables de la liqueur par décantation et aisément lavables.

Vingt et une séries de précipitations fractionnées furent effectuées de la sorte sur les dix-huit fractions qui renfermaient environ 15gr de matière.

Les diverses fractions ont été ensuite soumises à l'analyse et ont donné les résultats suivants :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
I...........	0,5763	0,3465	156,9
II..........	1,1925	0,7212	159,6
III.........	1,5789	0,9262	146,8
IV..........	1,3745	0,8025	144,2
V...........	1,1359	0,6523	137,8
VI..........	1,7194	0,9771	133,8
VII.........	0,9254	0,5235	132,3
VIII........	0,9381	0,5296	131,5
IX..........	0,8121	0,4577	130,9
X...........	1,5222	0,8185	115,5
XI..........	1,2814	0,6809	112,0
XII.........	1,1190	0,5893	109,3
XIII........	1,7337	0,8696	96,7
XIV.........	0,9518	0,4752	95,6
XV..........	1,4843	0,7299	92,1
XVI.........	1,0565	0,5190	91,8
XVII........	1,0947	0,5338	90,2
XVIII.......	0,6641	0,3219	88,8

Ainsi, l'effet de ces fractionnements fut de séparer la matière en des terres dont les termes extrêmes ont les poids atomiques 15,96 et 88,8.

La matière de poids atomique 159,6 est un mélange ainsi que l'ont prouvé des expériences postérieures, mais les termes de poids atomique 90,2 et 88,8 doivent être considérés comme de l'yttrium.

L'oxyde et les sels de cette substance ne présentent aucune coloration ni aucun spectre d'absorption.

Parmi les portions intermédiaires, on remarque que les fractions VI, VII, VIII et IX ont des poids atomiques sensiblement égaux.

Dans le but de remarquer si cette constance relative de poids atomique était fortuite ou si l'on devait soupçonner là l'existence d'une terre intermédiaire, ces portions furent de nouveau fractionnées.

Après une vingtaine de fractionnements, l'analyse a fourni les résultats suivants :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
I...........	0,8783	0,5247	154,0
II.........	0,5610	0,3251	141,4
III..........	0,8675	0,4987	138,2
IV..........	0,3345	0,1813	118,0
V...........	0,5050	0,2588	102,0

Ces résultats prouvent qu'il n'existe pas de terre intermédiaire et que le fractionnement des éthylsulfates donne, dans les portions les plus solubles :

1° Des terres à poids atomiques élevés moins basiques que l'yttrium; ces terres renferment, outre l'erbine, une terre sans spectre d'absorption, offrant les caractères de l'ytterbine;

2° De l'yttria à poids atomique voisin de 89 et ne présentant plus que les caractères de ce corps. Le rendement

en yttria des terres qui ont subi ces derniers traitements fut d'environ $\frac{1}{10}$.

Ces résultats ont été obtenus avec l'yttria des sables monazités; des résultats analogues ont été obtenus avec l'yttria de l'æschynite qui ne diffère de la précédente que par la proportion d'erbine qui est plus considérable.

Les fractions extrêmes ont donné à l'analyse :

1° *Têtes du fractionnement par l'ammoniaque :*

Sulfate anhydre	0,7326
Oxyde	0,4426
Poids atomique	159,1

Les portions les plus basiques de ce fractionnement ne contenaient qu'une trace d'erbine :

2° *Queues :*

Sulfate anhydre	0,9303
Oxyde	0,4557
Poids atomique	91,2

FRACTIONNEMENTS DES OXALATES.

La méthode précédente présente l'inconvénient grave de séparer de l'yttrium l'ytterbium en même temps que l'erbium. Or ces deux derniers éléments sont tous deux faiblement basiques et sont très difficiles à séparer l'un de l'autre par cette méthode. Toutefois, dans les fractionnements précédents, j'eus maintes fois l'occasion de remarquer que, à concentration égale, les têtes du fractionnement présentaient un spectre d'absorption moins intense que les fractions suivantes, et que les oxydes présentaient une coloration rose moins intense que les fractions voisines. Ce fait ne pouvait être interprété que par la présence d'une terre sans spectre d'absorption mélangée à une forte proportion d'erbium. Ces terres étant très aisé-

ment solubles à l'état de sulfate dans la dissolution de sulfate potassique, ayant en outre un poids atomique élevé, il devenait évident que la terre sans spectre d'absorption était l'ytterbine de Marignac. D'autre part, les terres de poids atomiques élevés provenant des sables monazités étaient beaucoup moins colorées que les terres correspondantes provenant de l'æschynite et cette remarque était de nature à confirmer mes convictions relativement à cette terre. Et quoique je n'eusse à ma disposition qu'une quantité relativement très faible de ces oxydes, je résolus de tenter tout ce qu'il me serait possible de faire pour séparer l'erbium de l'ytterbium.

On sait que l'oxalate d'ytterbium est plus soluble dans l'acide azotique que l'oxalate d'erbium. C'est de la sorte que je tentai la séparation de ces deux éléments. Après un grand nombre de cristallisations, j'obtins des oxalates très roses dans les têtes et des oxalates presque incolores dans les queues. L'yttrium devant accompagner l'ytterbium dans ces fractions, j'effectuai sur la dissolution des nitrates quelques fractionnements par l'ammoniaque.

J'obtins ainsi des fractions riches en erbium et des fractions riches en ytterbium, qui donnèrent à l'analyse les résultats suivants :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
Matière riche en ytterbium	2,1842	1,3272	161,8
Matière riche en erbium........	1,9715	1,1617	148,6

Ces matières n'étaient pas pures et contenaient encore une notable proportion d'yttrium. Toutefois je n'ai pas poussé plus loin les fractionnements, attendant d'obtenir des substances analogues en plus grande quantité pour me livrer à des fractionnements efficaces.

Fractionnement des éthylsulfates. Détail des expériences.

1° *Yttria provenant de l'æschynite.*

J'ai indiqué précédemment que les terres yttriques provenant de l'æschynite avaient été partagées en trois portions :

1° Oxydes faiblement basiques ;

2° Oxydes fortement basiques aisément précipitables par le sulfate potassique ;

3° Oxydes fortement basiques moins aisément précipitables par le sulfate potassique.

Les oxydes de la première catégorie ont été transformés en éthylsulfates et c'est en les fractionnant que je m'aperçus combien ces sels prêtaient au fractionnement. Dans cette méthode, les têtes de fractionnement séparées de la majorité des terbines par le snlfate potassique avaient un poids atomique plus faible que les eaux-mères. Nous verrons, dans la suite de ce travail, que si la proportion de terbines est un peu considérable et la proportion d'erbine et d'ytterbine faible, c'est le contraire que l'on observe et qu'enfin, dans certains cas, les poids atomiques d'abord croissants vont ensuite en diminuant et passent par un minimum très voisin du poids atomique de l'yttrium.

Les oxydes de la deuxième catégorie ont été fractionnés par le sulfate potassique.

Enfin les oxydes de la troisième catégorie ont été transformés en éthylsulfates.

L'absorption des différentes fractions de ces derniers sels a présenté les mêmes phases de variations que dans les fractionnements antérieurs déjà décrits. Toutefois, les premières fractions riches en terbines donnaient un spectre d'holmium presque pur, mais où l'on pouvait encore dis-

tinguer sous une forte épaisseur quelques-unes des bandes les plus intenses de l'erbium quoique très faiblement.

Ce fractionnement dura plusieurs mois, et, après une soixantaine de séries de cristallisation, les différentes fractions donnèrent à l'analyse les résultats suivants :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
I.............	0,4973	0,2898	143,6
II............	1,0078	0,5596	125,9
III...........	1,0718	0,5713	112,9
IV...........	0,8526	0,4469	108,1
V.............	1,0195	0,5311	106,5
VI............	1,6945	0,8724	103,3
VII...........	1,6195	0,8198	99,0
VIII..........	1,6956	0,8563	98,4
IX............	1,1630	0,5887	99,0

Les oxydes demeurent colorés en orangé, depuis la fraction I qui est très foncée jusqu'à la fractiou VII qui présente une imperceptible teinte crème; les deux dernières fractions sont légèrement roses. Le rendement en terres rigoureusement exemptes de terbines fut d'environ $\frac{1}{4}$.

Ainsi ces matières étaient surtout riches en terbines bien qu'elles eussent échappé à une première précipitation par le sulfate potassique.

2° *Yttria provenant des sables monazités.*

L'yttria provenant du traitement des sables monazités (*voir* p. 206) contenait une forte proportion de didyme. Pour l'éliminer, la dissolution concentrée des nitrates fut traitée par une dissolution saturée à chaud de sulfate de potasse. Le volume total de la liqueur était relativement très faible par rapport à la quantité des terres qu'elle renfermait, de sorte que, lorsqu'on ajouta à la dissolution

un excès de sulfate de potasse finement pulvérisé, la majeure partie des terres précipita à l'état de sulfates doubles.

Les terres qui restèrent en dissolution furent précipitées par la soude, et les hydrates, soigneusement lavés, furent dissous dans l'acide chlorhydrique sans excès. La dissolution des chlorures, traitée par l'hyposulfite de soude, donna un précipité sur lequel j'effectuai les fractionnements à l'état d'acétylacétonates décrits page 234.

La portion des terres qui n'avaient pas précipité par l'hyposulfite fut transformée en oxydes.

Le précipité de sulfate double fut transformé en hydrates. Les hydrates furent dissous dans l'acide formique. Les formiates furent soumis à la concentration. Dans ces conditions la majorité du didyme précipita, entraînant avec lui une forte proportion de terres yttriques.

Les eaux mères sirupeuses des formiates furent étendues d'eau et additionnées d'acide oxalique. Les oxalates furent transformés en oxydes par calcination, et ces oxydes furent réunis à ceux qui avaient échappé à la précipitation par l'hyposulfite de soude.

Ces oxydes, transformés d'abord en sulfates, puis en éthylsulfates par double décomposition avec l'éthylsulfate de baryum, furent fractionnés. J'ai déjà dit quelques mots de ces fractionnements. Dans ce paragraphe j'achèverai la description de ces traitements.

Je rappelle qu'aux débuts de ces fractionnements j'observai que les têtes de cristallisation, séparées du didyme et de la plus grande quantité des terbines par le sulfate potassique, donnèrent une limite de fractionnement égale à 97, et que ces produits transformés de nouveau en éthylsulfates donnèrent, par le fractionnement, une échelle de corps dont les poids atomiques variaient entre 152 et 89.

Les dernières eaux-mères qui ne donnaient que le spectre de l'erbium pur ont été fractionnées par l'ammoniaque (p. 257).

FRACTIONS INTERMÉDIAIRES.

Ces différentes fractions renfermaient très peu de terres à spectre d'absorption. Après une centaine de séries de fractionnements qui durèrent plus de quatre mois, les différentes fractions donnèrent à l'analyse les résultats suivants :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
I	1,4465	0,7503	105,3
II	0,7416	0,3789	101,3
III	0,8589	0,4290	96,8
IV	1,3866	0,6956	96,7
V	0,9127	0,4536	94,7
VI	1,1542	0,5737	94,5
VII	0,9710	0,4818	94,1
VIII	0,8457	0,4223	95,6
IX	2,2090	1,2042	119,9
X	1,6359	0,9643	148,3

Les têtes du fractionnement précédent avaient été fractionnées à part dans le but de déterminer la véritable nature de la limite de poids atomique 97 qui fit l'objet des longues recherches de MM. Schützenberger et O. Boudouard.

J'ai dit antérieurement que cette substance ne devait pas être considérée comme définitive. Voici l'ensemble des expériences sur lesquelles je m'appuie pour affirmer qu'il n'existe pas dans les terres yttriques des sables monazités d'élément ayant un poids atomique voisin de 97, du moins en quantité appréciable.

Je dis en quantité appréciable parce que dans un fractionnement il existe toujours une certaine proportion de terres intermédiaires et qu'à moins d'avoir poussé ces fractionnements jusqu'à ce que les fractions intermédiaires puissent être considérées comme négligeables par rapport aux termes extrêmes, il est impossible d'affirmer que ces

portions sont uniquement constituées par le mélange des termes extrêmes.

La substance séparée approximativement par le sulfate de potasse de la majeure partie du néodyme qui la souillait a été de nouveau transformée en éthylsulfate et soumise à la cristallisation fractionnée.

Le didyme à l'état de traces qui avait échappé à ce traitement s'est accumulé dans les premières portions, et les autres terres absorbantes, en très faible quantité également, se sont échelonnées sur toute la longueur du fractionnement : d'abord le dysprosium, de M. Lecoq de Boisbaudran ; puis l'holmium et enfin l'erbium.

Après une soixantaine de tours de cristallisation, les diverses portions ont été transformées en oxalates et les oxalates furent calcinés.

La couleur des oxydes variait d'une façon continue, depuis l'orangé foncé pour les têtes au blanc rosé franc pour les queues.

Les oxydes des trois premières fractions furent transformés séparément en formiates. Les dissolutions diluées donnèrent par concentration un abondant précipité blanc microcristallin de formiates terbiques peu solubles. Les précipités renfermaient la trace de didyme que ces fractions contenaient; les eaux-mères présentaient les bandes des terres yttriques absorbantes et plus particulièrement de l'holmium. La quatrième fraction, quoique renfermant une notable proportion de terbines, donna par concentration un sirop qui se prit en masse sans que j'aie pu le fractionner à l'état de formiates.

Les formiates des trois premières portions donnèrent à l'analyse, après fractionnement :

Portions. Ethyl-sulfates.	Formiates.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
I	1	1,2666	0,7516	151,1
	2	2,0238	1,1972	149,8
	3	0,3898	0,2237	137,6
II	1	1,8523	1,0931	147,4
	2	1,4067	0,8179	142,7
III	1	1,2654	0,7097	129,3
	2	1,2962	0,7242	127,9
	3	0,8720	0,4724	117,8

Les fractions 127,9, 129,3 ont été réunies et fractionnées systématiquement par cristallisation des oxalates dans l'acide nitrique.

J'ai obtenu ainsi :

1° *Oxalates.*

Sulfate anhydre	3,3830
Oxyde	1,9435
Poids atomique	137,7

Cette matière a été réunie à la substance de poids atomique 137,6 et le mélange a été fractionné de nouveau à l'état d'oxalate.

J'ai obtenu de la sorte :

	a.	*b.*
Sulfate anhydre	0,9806	1,0685
Oxyde	0,5652	0,6071
Poids atomique	139,3	133,9

Les eaux-mères ont été réunies aux seconds oxalates.

2° *Oxalates.*

Sulfate anhydre	1,2617
Oxyde	0,7047
Poids atomique	127,8

Ces fractions, examinées au spectroscope à l'état de verre de nitrates présentaient surtout la bande caractéristique du dysprosium.

Le verre de nitrates présentait une teinte verdâtre.

Je ne disposais pas d'une quantité suffisante de matière pour pouvoir éliminer complètement la bande holmique faible qui accompagnait la bande du dysprosium.

Toutefois ces résultats me paraissent présenter un intérêt théorique assez grand à cause de l'analogie que présente le dédoublement de l'ancien erbium avec le dédoublement du didyme.

En effet :

1° Les sels d'erbium, comme les sels de néodyme, sont roses. Ils présentent tous deux un grand nombre de bandes dans la partie visible du spectre et n'absorbent l'un et l'autre que peu de radiations bleues et violettes.

2° Les sels de praséodyme et probablement de dysprosium sont verts ; leurs bandes d'absorption s'observent dans les parties les plus réfrangibles du spectre.

3° Si l'on retranche du spectre de l'ancien didyme la somme des bandes du néodyme et du praséodyme, il reste un certain nombre de bandes qui ne sont attribuables à aucun corps connu.

De même si l'on retranche du spectre de l'ancien erbium la somme des bandes de l'erbium vrai, et du dysprosium, il reste un certain nombre de bandes que l'on attribue à cet élément encore bien hypothétique qui est l'holmium, puisqu'il n'a jamais été isolé dans un état de pureté suffisant pour qu'on puisse donner, même approximativement, son poids atomique et qu'il ne paraît pas être rigoureusement identifié à lui-même au point de vue spectroscopique, puisqu'il n'a pas été séparé du dysprosium dont M. Lecoq de Boisbaudran a obtenu quelques décigrammes.

De même que dans l'ancien didyme exempt de samarium,

on ne peut affirmer que l'existence du néodyme et du praséodyme; de même, des corps de l'ancien erbium, on ne peut affirmer que l'existence du nouvel erbium et du dysprosium qui ont été isolés chimiquement; et, de la sorte, les deux séries des terres rares absorbantes, les séries didymiques et erbiques sont bien parallèles dans les deux cas.

Les fractions de poids atomique 139,3 furent fractionnées de nouveau par la cristallisation des oxalates dans l'acide nitrique.

J'ai obtenu ainsi trois fractions qui donnèrent respectivement à l'analyse les résultats suivants :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
1...........	1,4303	0,8375	145,6
2...........	1,2896	0,7412	138,2
3...........	1,3153	0,7320	126,5

Les fractions de poids atomique 145,6 ont été fractionnées de nouveau de la même manière et ont donné :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
1...........	2,3366	1,3837	150,2
2...........	0,6566	0,3864	147,6
3...........	0,4233	0,2443	139,8

Les portions de poids atomiques voisins de 138 ont été de nouveau fractionnées et ont donné :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
1...........	2,7115	1,5668	140,2
2...........	0,3196	0,1774	125,6

La quatrième fraction des éthylsulfates, qui n'avait donné à l'état de formiates qu'une dissolution sirupeuse

qui se prit en masse par le refroidissement, a été fractionnée à l'état d'oxalates et a donné les nombres suivants :

Fractions. Éthylsulfates.	Fractions. Oxalates.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
IV	1	0,8269	0,4235	101,9
	2	0,4980	0,2544	101,3
	3	0,8111	0,4105	98,9

Le fractionnement des oxalates n'ayant pas donné des résultats satisfaisants sur cette fraction, je me suis borné à analyser ensuite les diverses fractions d'éthylsulfates, me réservant de les fractionner ensuite par une autre méthode si, par eux-mêmes, les résultats n'étaient pas suffisamment probants :

Fractions.	Sulfate anhydre.	Oxyde.	Poids atomique.
V	2,0898	1,0502	97,1
VI	1,3753	0,6882	96,2
VII	1,5286	0,7590	94,3
VIII	1,4501	0,7106	91,3

Les deux dernières fractions donnaient un oxyde blanc. Je les ai fractionnées en combinant les fractionnements par la pyrogénation des nitrates, la précipitation des hydrates par l'ammoniaque diluée, la cristallisation des nitrates par l'acide oxalique. J'ai obtenu les résultats suivants :

Sulfate anhydre	0,8098
Oxyde	0,3229
Poids atomique	88,8

Cette substance constituait la grande majorité de la matière initiale, le poids atomique de la substance initiale étant voisin de 98.

Ces résultats montrent que cette dernière substance était un mélange d'yttria et de terbines.

CHAPITRE VI.

MÉTHODE GÉNÉRALE DE SÉPARATION DES TERRES RARES.

Les différentes expériences qui viennent d'être décrites m'ont conduit à modifier les méthodes de traitement des éléments rares, de manière à les diviser non plus en deux classes (terres solubles dans le sulfate de potasse, terres insolubles), mais en une série de groupes qui permettent d'employer ensuite, avec plus de méthode et de facilité, les procédés de fractionnements classiques.

En effet, le traitement par le sulfate de potasse laisse beaucoup de terbines dans les terres yttriques et dans les terres cériques. Il devient ensuite très difficile, par cette méthode, de séparer les terbines de l'yttria, comme l'ont prouvé les travaux de Marignac et, plus récemment, les recherches de MM. Schützenberger et O. Boudouard.

En présence des terres cériques dont elles se rapprochent beaucoup, les terres terbiques sont plus faciles à séparer des terres de l'yttria. Par le fractionnement des éthylsulfates, on échelonne les terres en trois groupes principaux :

1° Terres cériques ;

2° Terbines ;

3° Terres yttriques,

sans que l'élimination des termes extrêmes porte préjudice à la séparation des terbines.

Les queues du fractionnement ne contiennent plus de terbines quand leurs oxydes n'ont plus trace de coloration orangée, mais sont d'un blanc rosé très pur.

Les capsules qui satisfont à cette condition sont mises à part. On précipite les dissolutions par l'acide oxalique et l'on calcine les oxalates.

Si la dissolution primitive renfermait du thorium, celui-ci s'accumulerait dans ces dernières portions, car l'éthylsulfate de thorium est incristallisable. On pour-

rait alors le séparer en transformant les oxydes en nitrates et en ajoutant à la liqueur de l'eau oxygénée (Wyrouboff et Verneuil). En poursuivant les fractionnements, on récupère de nouvelles portions exemptes de terbines et, par suite, de terres cériques que l'on réunit aux précédentes.

Ces terres sont ensuite transformées en sulfates, que l'on fait cristalliser. Il se forme d'abord des croûtes roses riches en erbium. L'yttrium et l'ytterbium s'accumulent dans les eaux-mères. On répète l'opération tant que les eaux-mères renferment surtout ces deux derniers éléments. On précipite alors la liqueur des sulfates par l'acide oxalique. On calcine le précipité d'oxalate et, par des fusions de nitrates ou des précipitations partielles par l'ammoniaque, on sépare l'yttrium de l'ytterbium.

Les cristaux les moins solubles des éthylsulfates renferment les terres cériques. On fait de temps en temps des essais par le sulfate potassique, lorsque la dissolution des éthylsulfates ne présente plus aucun vestige des bandes d'absorption des terres erbiques et surtout la bande bleue du dysprosium, qui est la plus persistante. Quand la dissolution des cristaux de tête ne donne plus qu'un louche, après le traitement par le sulfate potassique, on rejette les cristaux du fractionnement.

On continue de la sorte à tronquer le fractionnement en tête et en queue et l'on aboutit, après un nombre suffisant de tours de cristallisation, une centaine environ, aux terbines qui se sont fractionnées ainsi d'une manière rationnelle.

J'ai expérimenté cette méthode avec les terres de la gadolinite et j'ai obtenu ainsi des terbines qui ne renferment que des traces de matières absorbantes. Les terbines des têtes donnaient un spectre très faible de samarium; les terbines des queues donnaient un spectre de dysprosium. Ces matières ne se trouvaient pas en quantité

suffisante pour que je puisse espérer les séparer des terbines proprement dites.

Quand on a éliminé ainsi les terres du groupe cérique, on les transforme en oxydes que l'on dissout dans l'acide nitrique. On élimine la plus grande partie du cérium, par ébullition avec l'azotate d'ammoniaque (Wyrouboff et Verneuil). On achève d'éliminer le cérium par précipitation partielle par l'ammoniaque en présence d'eau oxygénée.

On sépare le lanthane, le praséodyme et le néodyme par la cristallisation des nitrates doubles ammoniacaux ou sodiques (Auer de Welsbach), ou par des précipitations de formiates, et l'on sépare ensuite le néodyme des dernières traces de terbines par le sulfate potassique. On peut être certain que ces terbines ne renferment plus d'erbine ou d'yttria.

CONCLUSIONS.

Ce travail a eu pour but la séparation des terres rares entre elles et surtout la séparation des terres yttriques. Au cours de ces recherches, j'ai obtenu un certain nombre de résultats nouveaux, parmi lesquels on peut citer les suivants :

1° J'ai apporté quelques modifications au traitement des minéraux, principalement au traitement de l'æschynite;

2° J'ai donné une méthode permettant d'obtenir rapidement du thorium très pur et de le caractériser dans un mélange, à l'aide de l'acétylacétone;

3° J'ai étudié le fractionnement d'un grand nombre de sels et montré, par des résultats numériques, ce que chaque méthode pouvait donner en se plaçant dans des conditions que j'ai déterminées;

4° J'ai étudié spécialement l'yttria des sables monazités, dans le but de rechercher s'il était légitime d'y admettre

l'existence d'une terre dont le poids atomique serait approximativement égal à 100 [1].

5° J'ai constaté, dans un grand nombre de cas, l'importance des limites de fractionnements, qui ont fait admettre, par certains auteurs, l'existence de terres nouvelles;

6° J'ai démontré que la limite 97 que donnent les sables monazités dans le fractionnement des sulfates, la pyrogénation des nitrates, le fractionnement des acétylacétonates dans l'alcool et le benzène, lorsqu'on a enlevé par le sulfate de potasse la majorité des terbines, était un mélange.

En préparant une assez grande quantité de cette fraction limite et en la soumettant au fractionnement à l'état d'éthylsulfates, j'ai montré qu'on pouvait la scinder en yttrium de poids atomique voisin de 89 et en terbines dont le poids atomique a atteint 152.

7° J'ai trouvé dans les éthylsulfates des terres rares un remarquable agent de fractionnement et j'ai indiqué dans quel ordre les terres se séparent avec ce réactif;

8° J'ai montré que les terres yttriques des sables monazités renfermaient surtout de l'yttrium à poids atomique 89 et que, d'une manière générale, on ne pouvait obtenir aisément de l'yttrium après avoir éliminé les terbines par la cristallisation des éthylsulfates.

9° J'ai appliqué la méthode des éthylsulfates aux composants du didyme encore impur et j'ai observé qu'avec le mélange praséodyme-lanthane on obtenait d'excellents résultats et que cette méthode pouvait être utilement combinée à la méthode d'Auer de Welsbach.

10° J'ai donné une méthode générale de séparation des terres rares.

Cette méthode peut être poussée beaucoup plus loin que je ne l'ai fait dans cette étude sur les terres de l'æschynite

---

(1) SCHÜTZENBERGER et O. BOUDOUARD.

et des sables monazités. J'applique actuellement le procédé de fractionnement des éthylsulfates à plusieurs kilogrammes de terres provenant de la gadolinite dont j'ai indiqué le traitement dans ce Mémoire et qui me permettront de compléter ultérieurement ces résultats.

SUR LES ANHYDRIDES MIXTES DES ACIDES ACYCLIQUES ET CYCLIQUES;

PAR M. A. BÉHAL.

Les anhydrides mixtes des acides ont été découverts par Gerhardt (1), qui les obtint en faisant réagir les chlorures d'acides sur les sels de sodium d'acides différents. Il traitait le produit de la réaction par de l'eau, puis lavait l'huile insoluble avec une solution aqueuse de carbonate de sodium, jusqu'à cessation de réaction; il isolait ces anhydrides au moyen de l'éther qu'il enlevait par distillation. Il a constaté ainsi que ces anhydrides mixtes se dédoublent, par distillation, en deux molécules d'anhydrides symétriques et que l'eau les scinde en deux molécules d'acides différents.

Les réactions de l'anhydride acétobenzoïque peuvent, d'après cela, être représentées par les deux équations suivantes :

$$2CH^3 - CO - O - CO - C^6H^5 = (CH^3.CO)^2O + (C^6H^5CO)^2O,$$

$$CH^3 - CO - O - CO - C^6H^5 + H^2O = CH^3.CO^2H + C^6H^5 - CO^2H.$$

A la même époque, Chiozza (2) prépara plusieurs termes

(1) GERHARDT, *Ann. Chim. et Phys.* (3), t. XXXVII, p. 308; 1853.
(2) CHIOZZA, *Liebig's Ann.*, t. LXXXIV, p. 108.

de cette série. Malerba ([1]), un peu plus tard, étendit cette étude à quelques dérivés de l'acide benzoïque. Loir ([2]) étudia l'action de l'acide chlorhydrique sur l'anhydride acétobenzoïque et considéra comme distincts les dérivés métamères obtenus par l'action du chlorure de benzoyle sur l'acétate de sodium, d'une part, et du chlorure d'acétyle sur le benzoate de sodium, d'autre part.

Tassinari ([3]) prépara quelques anhydrides mixtes de la série acyclique; enfin, Antoine ([4]) obtint les anhydrides mixtes de l'acide acétique avec les acides mono, di- et trichloracétique.

Jusque-là, tous ces auteurs avaient utilisé le procédé de Gerhardt. Autenrieth ([5]) imagina une méthode nouvelle de préparation basée sur l'action des anhydrides d'acides, en particulier de l'anhydride acétique, sur les acides organiques.

Il isole les anhydrides mixtes par le procédé de Gerhardt et il étudie l'action de l'ammoniaque et de la phénylhydrazine. Il trouve que les restes basiques se fixent sur les résidus les plus carbonés, l'anhydride acétobenzoïque donnant, d'après lui, dans ces réactions, la benzamide et la benzoylphénylhydrazine.

Le dernier travail sur ce sujet est dû à H. Rousset ([6]), qui nie l'existence des anhydrides mixtes de ces acides. Il se base sur ce fait que le produit considéré comme un anhydride mixte se scinde par simple distillation dans le vide, même à basse température, en deux molécules d'anhydrides symétriques. L'opinion de Rousset semble avoir

---

(1) Malerba, *Liebig's Ann.*, t. CXI, p. 102.
(2) Loir, *Bull. Soc. Chim.* (2), t. XXXII, p. 169.
(3) Tassinari, *Der Chem. G.*, t. XI, p. 2031.
(4) Antoine, *Journal de Pharmacie et de Chimie* (5), t. VIII, p. 117.
(5) Autenrieth, *Der Chem. G.*, t. XX, p. 3189.
(6) Rousset, *Bull. Soc. Chim.*, t. XIII, p. 330.

prévalu car un certain nombre d'Ouvrages classiques ont adopté sa manière de voir.

Je me suis demandé si les conclusions de Rousset, en opposition avec un grand nombre de travaux, étaient fondées, et j'ai étudié spécialement les anhydrides acéto-isovalérique et acéto-benzoïque.

J'ai préparé l'anhydride acéto-isovalérique par les deux procédés de Gerhardt et par celui d'Autenrieth, en y faisant toutefois intervenir une légère modification. Au lieu de reprendre par l'éther le produit de la réaction sur la solution aqueuse de carbonate de sodium, je le sèche simplement sur le sulfate de sodium anhydre. J'ai constaté ainsi que, quelle que soit la méthode employée, le produit obtenu est plus riche en carbone que ne l'exige la formule de l'anhydride acéto-isovalérique.

Voici l'analyse des produits obtenus dans ces différentes réactions :

Théorie pour CH^3-CO-O-CO-C^4H^9.	Anhydride acétique et acide iso-valérique.	Chlorure d'acétyle sur l'isovalérianate de sodium.	Chlorure d'isovaléryle sur acétate de sodium.
C = 58,33	C = 59,80	C = 60,98	C = 60,19
H = 8,33	H = 9,01	H = 10,22	H = 8,86

La composition du produit est, du reste, en relation avec le nombre de lavages. On constate, en effet, que, à mesure que l'huile surnageante diminue, sa teneur en carbone s'accroît. Finalement, le résidu se trouve formé par de l'anhydride isovalérique. En effet, ce corps donne à l'analyse les chiffres suivants :

Trouvé..................	C = 64,54	H = 10,07
Calculé pour $C^{10}H^{18}O^3$...	C = 64,51	H = 9,67

et il fournit de plus, dans les conditions que nous allons énoncer, de l'isovalérylphénylhydrazine.

On traite le produit en solution éthérée par la phénylhydrazine. Il s'échauffe rapidement. La solution est, après refroidissement, lavée au moyen d'une solution aqueuse de carbonate de soude, puis à l'aide d'acide chlorhydrique étendu.

L'éther est distillé et l'on obtient un résidu cristallisé qui fond à 109°. Recristallisé dans l'alcool, ce produit fond à 111°-112° : c'est le point de fusion de l'isovalérylphénylhydrazine.

Ce corps, auquel M. Autenrieth attribue le point de fusion 101°, est soluble dans l'éther, plus soluble dans l'alcool, et le meilleur procédé pour l'avoir incolore consiste à le faire cristalliser en le dissolvant dans l'eau bouillante.

L'obtention finale de cet anhydride isovalérique ne peut s'expliquer que de trois façons :

1° Le produit qui l'a fourni est un mélange d'anhydride acétique et d'anhydride isovalérique, et le premier de ces corps est détruit plus rapidement que le second par la liqueur alcaline. Ce fait a déjà été démontré par Fittig.

2° Le produit est l'anhydride mixte et, sous l'influence du réactif, il se dédouble en acétate de sodium et en anhydride isovalérique.

3° Le produit est un mélange d'anhydride mixte et d'anhydride isovalérique. Le premier est plus facilement détruit que le second dans les conditions où l'on opère.

Pour trancher la question, j'ai étudié l'anhydride acétobenzoïque, qui m'a conduit à des résultats positifs.

Je l'ai préparé par les deux méthodes de Gerhardt et par celle d'Autenrieth. Le produit obtenu est le même dans tous les cas; mais tandis que le chlorure d'acétyle réagit avec une très grande énergie sur le benzoate de sodium, à tel point qu'il est nécessaire de refroidir, au contraire le chlorure de benzoyle ne réagit que très lentement sur l'acétate de sodium et exige, pour fournir un bon rendement, une légère élévation de température. Dans tous les cas, l'analyse indique une teneur en carbone un peu supérieure

à celle qu'exige la formule de l'anhydride acétobenzoïque. Cela tient, comme nous le montrerons tout à l'heure, à la présence d'anhydride benzoïque dans le mélange.

Voici l'analyse des produits obtenus dans ces différentes réactions :

Théorie pour C^6H^5-CO-O-CO-CH^3.	Anhydride acétique sur acide benzoïque.	Chlorure d'acétyle sur benzoate de sodium.	Chlorure de benzoyle [1] sur acétate de sodium.
C = 65,85	C = 67,27	C = 66,75	C = 68,66
H = 4,87	H = 4,96	H = 5,62	H = 5,46

Dans tous les cas on a observé la présence de l'acide benzoïque en plus ou moins grande quantité.

En effet, si l'on refroidit un tel mélange, il laisse déposer des cristaux qui, recueillis, fondent à 120° et décomposent les carbonates en solution aqueuse.

L'anhydride acétobenzoïque refroidi dans le chlorure de méthyle cristallise totalement en masses rayonnées fusibles vers +10°.

Le produit ainsi obtenu est-il un mélange d'anhydride acétique et d'anhydride benzoïque dans lequel l'anhydride benzoïque protège l'anhydride acétique contre l'action décomposante de la solution de carbonate alcalin? Tel est le problème à résoudre.

Ce n'est pas un mélange, mais une combinaison. Si l'on dissout une molécule d'anhydride benzoïque dans une molécule d'anhydride acétique, on constate que cette solution, qui se fait avec un abaissement notable de température, ne possède nullement les propriétés du produit obtenu précédemment.

En effet, quand on l'agite avec une solution aqueuse de

(1) On peut remarquer que dans les deux cas, où l'on est obligé d'employer la chaleur, la teneur en carbone est plus élevée : cela tient au dédoublement partiel de l'anhydride mixte en anhydrides benzoïque et acétique. Comme ce dernier est détruit plus facilement que le premier par la solution aqueuse de carbonate de sodium, le produit renferme de l'anhydride benzoïque.

carbonate alcalin, il se produit une réaction vive; il y a dégagement d'acide carbonique et en peu de temps l'anhydride benzoïque se dépose. On peut, en le recueillant sur un filtre, constater que le poids de ce composé est très voisin de celui que l'on avait introduit dans le mélange. En opérant avec $22^{gr},6$ d'anhydride benzoïque et 14^{gr} d'anhydride acétique on a récupéré $20^{gr},50$ d'anhydride solide. C'est bien d'ailleurs de l'anhydride benzoïque, car son point de fusion est à 40°, et il fournit à froid avec l'ammoniaque aqueuse de la benzamide. Comme cette solution diffère essentiellement du produit obtenu soit par les méthodes de Gerhardt, soit par celle d'Autenrieth, il en résulte que l'anhydride mixte acétobenzoïque existe. La suite de son histoire appuiera cette assertion.

Il est bon de montrer dès maintenant que l'anhydride acétobenzoïque obtenu par les diverses méthodes n'est pas pur et qu'il renferme toujours de l'anhydride benzoïque. On peut démontrer facilement la présence de ce dernier corps en agitant l'anhydride mixte avec des proportions ménagées de lessive de soude au dixième. Il reste finalement un résidu solide, fusible vers 40°, donnant à froid de la benzamide avec la solution aqueuse d'ammoniaque. Dans une expérience portant sur $16^{gr},80$ d'anhydride mixte, on a obtenu ainsi 3^{gr} d'anhydride benzoïque.

Sur le prétendu anhydride mixte benzostéarique. — Malerba (*Liebig's Ann.*, t. XCI, p. 104) a annoncé avoir préparé l'anhydride benzostéarique en faisant réagir au bain d'huile le chlorure de benzoyle sur le stéarate de sodium sec jusqu'à disparition de l'odeur. Ni la température, ni la durée de la réaction ne sont indiquées. Le produit obtenu est cristallisé dans l'éther et forme des lamelles fusibles à 70°. L'analyse est bonne. J'ai répété cette expérience de la façon suivante :

On introduit dans un ballon $30^{gr},40$ de stéarate de sodium bien sec et finement pulvérisé avec $14^{gr},05$ de chlorure de benzoyle, et l'on chauffe le mélange au bain d'huile

entre 60° et 70° pendant deux heures. Le produit de la réaction est épuisé à chaud par l'éther absolu. Il se dépose par refroidissement de belles lamelles que l'on recueille et que l'on sèche. Elles fondent à 72°.

L'analyse ne donnerait que des indications peu précises; en effet :

L'anhydride benzostéarique exige.......	78,54	de carbone
L'anhydride stéarique »	77,31	»
L'acide stéarique »	76,05	»

et il suffirait que le corps contînt un peu d'impureté pour qu'on ne pût trancher entre ces trois corps. J'ai pensé qu'il valait mieux déterminer le titre acide du mélange, qui présente des écarts suffisants pour qu'on puisse distinguer nettement l'anhydride benzostéarique de l'anhydride stéarique.

Voici comment on a opéré :

On introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et placé au bain-marie, $2^{gr},9954$ du produit obtenu avec 20^{cc} d'une solution alcoolique de potasse titrée. On chauffe à l'ébullition pendant deux heures, on ajoute assez d'alcool pour que tout reste en dissolution, et l'on titre après refroidissement avec une solution sulfurique en se servant de la phtaléine comme indicateur.

On trouve ainsi que le titre en acide sulfurique est de 16,40 pour 100^{gr}.

	gr
L'acide stéarique correspond à.............	17,20
L'anhydride stéarique correspond à........	17,81
L'anhydride benzostéarique correspond à.....	25,26

Un deuxième dosage a été effectué de la façon suivante : On chauffe simultanément dans trois ballons pendant trois heures de l'anhydride stéarique obtenu comme il sera dit plus loin et le prétendu anhydride benzostéarique avec de la potasse et la solution de potasse elle-même.

On trouve pour 100 parties d'anhydride stéarique dans le premier ballon une acidité égale 18,37 de SO^4H^2; dans

le second ballon, pour 100 parties du prétendu anhydride mixte, 17,09 de SO^4H^2; enfin dans le troisième ballon le titre de la potasse s'est un peu abaissé par suite de l'attaque du verre : il était en SO^4H^2 de 1,281, il est de 1,2382.

Le corps n'est donc pas de l'anhydride mixte benzostéarique; ce doit être de l'anhydride stéarique.

Pour vérifier cette hypothèse, on chauffe, pendant trois heures, à feu nu, à la température d'ébullition, avec un grand excès d'anhydride acétique, de l'acide stéarique fondant à 69°-70°. On distille l'acide acétique et l'anhydride acétique en opérant d'abord à la pression ordinaire, puis dans le vide. Enfin, on reprend le résidu du ballon par de l'éther. On fait trois épuisements successifs; les deux derniers donnent un produit très bien cristallisé fondant à 72°. Le produit formé par le premier fond à 71°-72°.

M. Albitzky (*Jour. Soc. Phys. Chim. R.*, t. XXXI, p. 103) attribue à l'anhydride stéarique un point de fusion peu net de 72° à 77°; celui que j'ai obtenu fondait très bien à 72°.

Nous pouvons tirer de ces expériences la conclusion que l'anhydride benzostéarique n'a pas été obtenu jusqu'ici; que dans la réaction du chlorure de benzoyle sur le stéarate de sodium il se forme de l'anhydride stéarique; enfin que ce corps fond à 72°.

Nouvelle formation des anhydrides mixtes. — Autenrieth a préparé l'anhydride acétobenzoïque en chauffant l'anhydride acétique en excès avec l'acide benzoïque; Rousset a trouvé que l'anhydride acétobenzoïque se décompose dans le vide en laissant distiller entre 35° et 50° de l'anhydride acétique. Ces deux expériences paraissent contradictoires, à moins que l'on n'admette que l'anhydride acétique puisse réagir, à une température assez élevée, sur l'anhydride benzoïque en donnant de l'anhydride acétobenzoïque. C'est ce que j'ai trouvé :

On fait un mélange équimoléculaire d'anhydride acétique et d'anhydride benzoïque, on titre l'acidité totale sur 5^{cc} du mélange. Pour cela, on les agite avec 100^{cc} d'eau pendant dix minutes et l'on opère sur la liqueur filtrée, dont on emploie 10^{cc}. On se sert d'eau de baryte et de phtaléine.

Le titrage total est *a priori* entaché d'erreur. En effet, après réaction, le volume du liquide ne représente plus 100^{cc}, il s'est accru de la quantité d'acide qui s'est dissoute; de plus, il peut y avoir dissolution d'une petite quantité d'acide benzoïque. Mais ces erreurs ne présentent pas une grande importance, car il s'agit surtout de reconnaître la marche du phénomène.

D'après la pesée, le mélange d'anhydride acétique et d'anhydride benzoïque renfermait une quantité d'anhydride acétique qui, transformée par le calcul en acide, était égale à 38,65 pour 100.

En opérant sur 5^{cc}, dont le poids est de $5^{gr},7158$, dans les conditions que nous avons mentionnées, on trouve immédiatement après le mélange, par le titrage alcalimétrique, 36,31 pour 100 calculé en acide acétique.

On chauffe une heure à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, et l'on remarque, en prenant le titre de l'acide soluble dans l'eau, que celui-ci a diminué, qu'une certaine quantité d'anhydride acétique a disparu. Ce phénomène ne peut être attribué qu'à une combinaison, et, de fait, le résidu de l'action de l'eau, au lieu d'être solide, comme tout à l'heure, est liquide. La diminution de l'acidité est de 6,84 pour 100 en acide acétique, ce qui correspond à la formation de 18,69 pour 100 d'anhydride mixte acétobenzoïque. Au bout de trois heures, cette quantité s'est encore accrue; il a disparu une quantité d'acide acétique égale à 9 pour 100, ce qui correspond à la formation de 24,90 pour 100 d'anhydride mixte. Enfin, au bout de six heures, cette quantité a décru, et elle

est voisine de celle obtenue au bout d'une heure de chauffe. Elle est de 7,14 pour 100, ce qui correspond à la formation de 19,51 pour 100 d'anhydride mixte.

Cette expérience nous montre qu'il y a là un équilibre variable avec la durée de la chauffe. D'ailleurs, il est évident, d'après les expériences de Gerhardt, que cet équilibre est variable avec la température. Enfin, cette expérience nous explique la présence dans les anhydrides mixtes de l'anhydride symétrique le plus carboné.

L'existence des anhydrides mixtes étant ainsi démontrée, nous allons en trouver la confirmation dans leurs diverses réactions.

Autenrieth a étudié, comme je l'ai déjà dit, l'action de l'ammoniaque et de la phénylhydrazine, et il a trouvé que le reste basique se combine au résidu le plus carboné. Il y a là une erreur due à ce fait qu'Autenrieth employait des anhydrides mixtes impurs. Ceux-ci renferment, à côté de l'anhydride mixte, une plus ou moins grande quantité de l'anhydride symétrique le plus carboné ; et il a pu isoler un peu du produit de l'action des réactifs mentionnés sur ces anhydrides. Les produits ainsi formés, plus riches en carbone, sont généralement moins solubles dans les dissolvants que ceux engendrés par les résidus les moins carbonés, et sont pour cela plus faciles à isoler. Ce n'est pas l'anhydride mixte qui les a engendrés, mais bien les impuretés qu'il renferme.

Action de l'ammoniaque. — C'est toujours le résidu le moins carboné qui se combine avec l'ammoniaque pour donner l'amide, le reste de la molécule se transformant en acide.

L'anhydride acéto-benzoïque donne ainsi de l'acétamide et de l'acide benzoïque, ce qu'on peut exprimer par l'équation

$$CH^3{-}CO{-}O{-}CO{-}C^6H^5 + AzH^3$$
$$= CH^3{-}CO{-}AzH^2 + C^6H^5{-}CO^2H.$$

Expérience. — On dissout 12^{gr} d'anhydride acétoben-

zoïque dans 300^{cc} d'éther absolu, et l'on y fait arriver un courant de gaz ammoniac sec, de façon qu'il y en ait un peu plus d'une molécule. Il se forme un précipité abondant que l'on traite par une petite quantité d'eau. On essore la masse; on décante l'éther, on l'évapore et l'on met de côté la solution aqueuse. Puis le résidu éthéré et le produit de l'essorage sont réunis et traités à froid par la soude étendue; la liqueur est filtrée; le résidu lavé avec la solution alcaline, puis avec l'eau distillée, et enfin séché. Il pèse 0^{gr},80 : c'est de la benzamide. La liqueur alcaline est acidulée par l'acide chlorhydrique. Le liquide aqueux primitif est acidulé par le même acide étendu jusqu'au virage de l'hélianthine; on essore et l'on réunit au produit ci-dessus : on obtient ainsi l'acide benzoïque, dont le poids est de 10^{gr},20 (théorie, 8,90). La liqueur aqueuse provenant du traitement primitif est évaporée à sec, dans le vide, après épuisement à l'éther et neutralisation à l'ammoniaque. On reprend le résidu sec par l'alcool absolu. Celui-ci est distillé et laisse un résidu d'acétamide.

La petite proportion de benzamide trouvée est due à la présence de l'anhydride benzoïque dans le mélange. Quant à l'anhydride mixte acétobenzoïque, il est décomposé intégralement en acétamide et acide benzoïque.

L'anhydride acétoisovalérique se comporte de même. On a isolé du produit de l'action de l'ammoniaque un peu d'isovaléramide fusible à 134°-135°, de l'acide isovalérique et de l'acétamide.

Action de la phénylhydrazine. — Si l'on admet, d'après les expériences d'Autenrieth, que la phénylhydrazine se combine avec le reste le plus carboné, ce réactif ne peut donner aucun résultat. En effet, dans les conditions où Autenrieth l'a employé, c'est-à-dire en faisant réagir les anhydrides mixtes sans dissolvants, les premiers termes des acides gras, jusques et y compris l'acide valérique, donnent directement avec lui des hydrazides. Bien plus,

les acides formique, acétique et propionique, en solution éthérée, refroidie par un mélange de sel et de glace, fournissent encore avec la phénylhydrazine les hydrazides correspondants :

En ajoutant, goutte à goutte, 30gr de phénylhydrazine à 18gr d'acide acétique dissous dans 125gr d'éther absolu, il s'est déposé directement de la liqueur éthérée 19gr d'acéthylphénylhydrazine, qui fondait de premier jet à 129°, après essorage et dessiccation à l'air.

Si donc on fait agir la phénylhydrazine sur un anhydride mixte, par exemple l'anhydride acétobenzoïque, et que ce soit le reste benzoïque qui entre en jeu, il se formera en même temps de l'acide acétique, comme le montre l'équation

$$C^6H^5 - CO - O - CO - CH^3 + C^6H^5 - AzH - AzH^2$$
$$= \begin{matrix} C^6H^5 - CO - AzH \\ | \\ C^6H^5 - AzH \end{matrix} + CH^3CO^2H.$$

Cet acide étant formé donnera de l'acétylphénylhydrazine, d'après les expériences que nous venons de mentionner. Au contraire, si c'est l'hydrazide le moins carboné qui se forme, on devra pouvoir isoler l'acide le plus carboné qui a pris naissance dans cette réaction ; c'est bien ainsi que les choses se passent.

Action de l'anhydride acétobenzoïque sur la phénylhydrazine. — On dissout dans l'éther 15gr,50 d'anhydride acétobenzoïque ; on plonge le vase qui contient la solution dans de l'eau glacée et l'on y ajoute, goutte à goutte, 10gr,50 de phénylhydrazine. Il se dépose des cristaux. On ajoute une quantité suffisante d'éther pour les dissoudre et l'on agite avec une solution de carbonate de sodium aussi longtemps qu'il y a dégagement d'acide carbonique. La solution éthérée est distillée. Le résidu, faiblement coloré, pèse 7gr,50. La liqueur alcaline est acidulée par l'acide chlorhydrique. L'acide est recueilli par essorage, l'eau est épuisée à l'éther et ce dernier, évaporé, abandonne une nouvelle quantité d'acide qu'on réunit à la première. Le poids en est ainsi de 13gr,15.

Si l'anhydride acéto benzoïque était pur, on devrait obtenir 13^{gr} de combinaison phénylhydrazinique et 11^{gr},53 d'acide benzoïque. Le poids d'acide benzoïque trouvé est supérieur au poids théorique. Cela tient à ce fait que l'anhydride mixte qui a servi à l'expérience renfermait de l'acide benzoïque. On a pu isoler ce corps en refroidissant le mélange. L'anhydride mixte primitif employé dans cette expérience avait été obtenu dans l'action du chlorure d'acétyle sur le benzoate de sodium.

Action de l'anhydride acéto isovalérique sur la phénylhydrazine. — On dissout dans l'éther 9^{gr},40 d'anhydride acéto isovalérique obtenu en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'isovalérate de sodium. On refroidit le vase contenant le mélange dans la glace et l'on ajoute, peu à peu, 7^{gr},50 de phénylhydrazine. On poursuit le reste de l'opération comme il vient d'être dit.

On obtient ainsi 6^{gr},60 d'hydrazide solide et 7^{gr},20 d'acide isovalérique.

Ce résultat fait voir que c'est le reste acétique qui s'est combiné à la phénylhydrazine, et conduit à admettre que le produit primitif renfermait de l'anhydride isovalérique, ce que nous avons, du reste, démontré directement.

L'hydrazide cristallisé dans l'éther fondait à 102°. C'est le point de fusion donné par Autenrieth pour l'isovalérylphénylhydrazide. En réalité, ce produit n'était pas pur et renfermait de l'acétylphénylhydrazide et de l'isovalérylphénylhydrazide. Recristallisé dans l'alcool, dissolvant dans lequel le produit est très soluble, il fond à 111°-112°, point de fusion de l'hydrazide de l'acide isovalérique. Des éthers mères on peut isoler de l'acétylphénylhydrazine fusible à 129°. Dans une seconde expérience, on a employé moins d'éther et il s'est formé un dépôt abondant. L'éther décanté, refroidi au moyen de glace et de sel, a laissé déposer de l'acétylphénylhydrazine fusible à 129°. Le résidu solide, lavé au carbonate de soude, puis cristallisé dans l'eau bouillante, a fourni de l'isovalérylphénylhydrazine fusible à 111°-112°.

Action des alcools. — Les alcools réagissent rapidement à chaud sur les anhydrides mixtes, pour donner les éthers de l'acide le moins carboné. On a opéré avec l'anhydride acéto-benzoïque et l'anhydride acéto-isovalérique. On a mélangé dans les deux cas une molécule d'alcool éthylique avec une molécule d'anhydride mixte. A froid la réaction est sensiblement nulle. On chauffe au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, pendant une demi-heure. On distille; il passe à la distillation un liquide qui, lavé à l'eau salée et séché sur le sulfate de sodium, a donné tous les caractères de l'acétate d'éthyle.

Dans les deux cas, le résidu de la distillation était fortement acide; neutralisé, il a laissé une petite quantité d'éther benzoïque et d'éther isovalérique. La formation de ces petites quantités d'éther peut être due en partie à l'éthérification de l'alcool par les acides formés; mais on doit en attribuer la majeure partie à la présence des anhydrides benzoïque et isovalérique dans les anhydrides mixtes correspondants.

En opérant avec 28^{gr} d'anhydride acétobenzoïque et 8^{gr} d'alcool éthylique, on a obtenu 11^{gr} d'acétate d'éthyle et $19^{gr},15$ d'acide benzoïque. Il s'était formé une petite quantité d'éther benzoïque. Si l'anhydride avait été pur, on aurait dû obtenir $14^{gr},41$ d'acétate d'éthyle et $20^{gr},82$ d'acide benzoïque. Il a été perdu un peu d'acétate d'éthyle. On a d'abord distillé au bain de sel et il est passé un produit qui, lavé à l'eau salée, pesait 4^{gr}; puis on a distillé dans le vide en refroidissant le récipient dans un mélange de glace et de sel et l'on a obtenu, dans les mêmes conditions, 7^{gr} d'acétate d'éthyle : il a pu y avoir une perte sensible dans cette dernière partie de l'opération.

Action de l'acide chlorhydrique. — Loir a obtenu, par action de l'acide chlorhydrique sur les anhydrides mixtes acétobenzoïques, obtenus par les deux procédés de Gerhardt, avec l'un, du chlorure d'acétyle et, avec l'autre, du chlorure de benzoyle. Or, en faisant passer à froid un

courant d'acide chlorhydrique dans l'anhydride acétobenzoïque, on observe qu'il se solidifie. Si l'on opère à chaud, au bain-marie, il distille du chlorure d'acétyle et le produit, passé à la distillation, possède l'odeur de chlorure de benzoyle. Le produit qui n'a pas distillé se solidifie, même à haute température : c'est de l'acide benzoïque renfermant un peu de chlorure de benzoyle et peut-être de l'anhydride benzoïque. En effet, traité par l'ammoniaque, il se dissout. La liqueur ammoniacale employée en excès est étendue et neutralisée au moyen de l'acide chlorhydrique. Il reste un résidu qu'on recueille : c'est de la benzamide, fondant à 128°. La liqueur neutre est acidulée par l'acide chlorhydrique; on recueille l'acide benzoïque, qui se précipite.

On obtient ainsi, pour 21^{gr} d'anhydride acétobenzoïque, 4^{gr} de benzamide et $17^{gr},20$ d'acide benzoïque.

L'anhydride acétoisovalérique donne du chlorure d'acétyle. Le résidu renferme de l'acide isovalérique et de l'anhydride isovalérique; en effet, l'ammoniaque donne de l'isovaléramide qu'on peut extraire au moyen de l'éther et caractériser par ses propriétés.

En résumé : les anhydrides mixtes sont des corps dont l'existence n'est pas douteuse, mais qu'il n'est pas possible d'obtenir à l'état de pureté, à moins qu'ils ne cristallisent.

Leurs molécules sont peu stables et se dédoublent facilement sous l'action de la chaleur, comme l'a démontré Gerhardt, en deux molécules d'anhydrides symétriques.

Dans les anhydrides mixtes, la partie active de la molécule est constituée par le reste le moins carboné. C'est lui qui réagit sur l'ammoniaque, la phénylhydrazine, les alcools, l'acide chlorhydrique, pour donner des amides, des hydrazides, des éthers et des chlorures d'acides, pendant que le reste de la molécule est ramené à l'état d'acide.

HISTOIRE DES MACHINES DE GUERRE ET DES ARTS MÉCANIQUES AU MOYEN AGE.

LE LIVRE D'UN INGÉNIEUR MILITAIRE A LA FIN DU XIV[e] SIÈCLE;

PAR M. BERTHELOT.

L'Ouvrage dont je vais parler est intitulé *Bellifortis;* il a été écrit entre les années 1395 et 1405 et terminé le 29 août 1405. Il est dû à Conrad Kyeser von Eichstadt; il appartient à la Bibliothèque de l'Université de Göttingue (63 phil.); le Gouvernement prussien a bien voulu m'en donner communication.

L'étude que je présente ici fait suite à mes recherches sur les compositions incendiaires des anciens, et spécialement à celles que j'ai publiées dans le présent Recueil, en décembre 1891 (6[e] série, t. XXIV, p. 433-521), sur deux manuscrits latins de la Bibliothèque royale de Munich (réunis sous le n° 197) et sur un manuscrit latin de la Bibliothèque nationale de Paris (n° 7239). Tous ces manuscrits renferment de nombreuses figures, qui définissent de la façon la plus nette l'état des connaissances mécaniques et militaires à l'époque où ils ont été écrits. J'ai déjà reproduit dans les *Annales* 66 des pages qui renferment ces figures, en photogravure.

Je vais présenter les résultats d'un travail analogue sur le Ms. *Bellifortis* de Göttingue. Les 140 folios qui le constituent (c'est-à-dire 280 pages) renferment 169 pages à figures coloriées, dont je reproduirai 118. Elles ont été photographiées d'abord, puis, en raison de la reproduction imparfaite des portions coloriées, on a dû faire retracer par un dessinateur, d'après les photographies, avec une

exactitude rigoureuse et sans aucun arbitraire, les lignes des figures mêmes du manuscrit : c'est ce dessin qui a été reproduit une seconde fois par la photogravure sur zinc, à une échelle réduite, de façon à constituer des clichés, propres au tirage typographique.

J'ai cru utile de reproduire, en outre et à la suite, plusieurs dessins de poliorcétique tirés d'un manuscrit plus ancien, daté de 1335, le 11015 latin de Paris, qui renferme un Ouvrage de Guido da Vigevano, médecin de Jeanne de Bourgogne, reine de France. Ces différentes figures permettent d'établir la comparaison des machines de guerre du moyen âge avec les machines de guerre de l'antiquité, ainsi qu'avec les machines plus récentes, dessinées dans les Ouvrages imprimés du commencement du XVI[e] siècle. Telles sont :

1. Les machines de guerre des Assyriens, représentées dans les bas-reliefs des Musées du Louvre et Britannique ; ainsi que dans les Planches de l'Ouvrage de Layard sur Ninive.

Bornons-nous à rappeler : les modèles de bélier, protégés par un abri qui recouvre les soldats chargés de les mettre en œuvre (LAYARD, 2[e] série des *Monuments de Ninive,* Planche 18). Dans la 1[er] série, Planche 19, on voit un bélier, que les défenseurs de la forteresse essayent de soulever d'en haut avec des chaînes, tandis que les assaillants le retiennent avec des crocs.

Citons encore deux machines d'attaque, roulantes sur six roues, à deux étages : l'étage inférieur est pourvu d'un bélier, l'étage supérieur constituant une tour d'assaut garnie de guerriers et amenée au niveau du mur (1[re] série, Planche 17 ; Planche 62). Des échelles d'assaut (2[e] série, Planche 31) se voient aussi sur les monuments égyptiens ;

Des abris roulants sans bélier (siège de Lachisch par Sennacherib, Planche 21);

Des outres (gonflées à la bouche), sur lesquelles sont

portés des guerriers isolés, qui traversent une rivière (Planche 41, 2e série);

Un pont supporté sur outres, pour le passage d'une rivière, etc.

Les analogues de tous ces engins se retrouvent au moyen âge et notamment dans le *Bellifortis,* avec des formes à peine modifiées. Par contre, on ne voit pas encore de machines de jet chez les Assyriens; ces machines apparaissent d'abord en Grèce, après la guerre du Peloponèse.

2. Les figures les plus authentiques de machines de guerre chez les Romains sont inscrites sur les colonnes Trajane et Antonine (catapultes sous forme de grandes arbalètes portées sur roues; bélier porté à la main par les Daces; tortue formée par l'assemblage régulier des boucliers des assaillants; échelles d'escalades; système de chevalets, mal défini, mais qui ressemble à des supports de pont volant, etc.);

Et sur l'arc de Septime Sévère (bélier à deux étages, dont le second forme une tour d'assaut, pour le siège d'Atra).

On pourrait citer encore les descriptions du petit traité *De rebus bellicis,* qui semble contemporain de Théodose; mais dont les figures ont été modernisées dans nos Ms. et renferment des détails purement fantastiques. On parlera cependant plus loin des chars de guerre et de la *Liburna,* vaisseau mû par des roues à l'aide de manèges de bœufs.

3. Des documents beaucoup plus importants sont constitués par les descriptions des machines de guerre des ingénieurs grecs et byzantins, reproduites dans le beau volume de Thévenot, intitulé *Mathematici veteres* (1689): je me suis assuré que les figures de ce volume sont la reproduction assez exacte de celles du magnifique manuscrit grec 2442 de la Bibliothèque nationale de Paris: lequel remonte au moins au XIe siècle, et se rattache probablement aux collections célèbres de Constantin Porphyrogénète. Il

est probable que ses figures sont les mêmes, ou sensiblement, que les dessins originaux des auteurs grecs de ces Traités, dont quelques-uns remontent à l'époque alexandrine. Elles s'accordent en tout cas avec celles de la nouvelle édition des mêmes auteurs, donnée par Wescher en 1867, d'après un Ms. du mont Athos, à peu près aussi ancien que le 2442 de Paris.

Dans les Ouvrages d'Athénée et d'Apollodore, par exemple, on voit notamment des machines d'attaque, telles que des abris en forme de toit, sur roues (p. 16, 18, 22, 23); une benne, avec pont d'assaut, portée sur un mât, avec cadre roulant (p. 8), dont les analogues existent dans Guido da Vigevano et dans les dessins de l'édition de Vegèce de 1532 (*voir* plus bas); une tour roulante avec échelle d'assaut rabattue, que rappellent certains appareils du *Bellifortis*.

Dans Biton et Héron, on voit des dessins de catapultes (p. 107) semblables à ceux de la colonne Trajane. Ces catapultes, pétroboles et lithoboles, doivent être comparées aux trébuchets, balistes et arbalètes du *Bellifortis;* de même une *sambuca* ou pont volant, rabattu du haut d'une tour d'attaque (p. 110), etc.

4. Le système général de ces appareils et de ceux du moyen âge est demeuré le même; cependant il y a analogie, mais non identité. La comparaison peut être établie notamment, d'une façon assez serrée, avec un Ouvrage de *Guido da Vigevano,* dont je reproduis, à la fin du présent Mémoire, quelques figures; avec les deux Mss. de Munich (n° 197), écrits vers 1440; avec le beau Ms. 7239 de Paris, cité plus haut, lequel remonte au milieu du XVe siècle, et surtout avec le *Bellifortis*.

5. Il m'a paru utile de pousser ces rapprochements jusqu'aux premières publications imprimées.

Tel est l'Ouvrage de Valturius, *De re militari,* écrit vers le milieu du XVe siècle et imprimé à plusieurs reprises,

notamment en 1473 et en 1534 (Paris, *apud Christianum Wechelum.*) J'ai comparé les figures de cette dernière édition avec celles des Mss. 7236, 7237 et 7238 de la Bibliothèque nationale de Paris; le n° 7237 est surtout de toute beauté. Or j'ai vérifié la grande similitude des dessins des appareils de guerre qui s'y trouvent avec ceux de l'édition de 1534. Je désignerai, pour abréger, les figures de cette édition par l'indication *Vl*, suivie du numéro de la page.

Ce n'est pas tout : ces figures s'accordent très bien, sans être identiques, avec celles d'une édition de Végèce, de 1532, publiée par le même éditeur, à Paris : figures au nombre de 120, lesquelles n'ont d'ailleurs aucun rapport avec le texte de Végèce, dans lequel elles se trouvent intercalées comme au hasard. Je les citerai avec l'indication *Vég.* suivie du numéro de la page. Leur intérêt n'est pas dans leur correspondance avec le texte de l'auteur latin, correspondance qui a donné lieu à de singulières erreurs d'historiens modernes, mais dans leur similitude avec les figures de Valturius. Elles doivent être rapprochées, surtout de celles du *Bellifortis,* 47 y correspondant assez fidèlement et parfois même avec un détail minutieux. Quelques-unes se retrouvent encore dans l'édition de Vitruve, publiée à Venise en 1511.

Si j'insiste sur cette similitude, c'est qu'elle tend à établir qu'il existait au xve siècle un fonds commun de figures des appareils de guerre, fonds dont le prototype n'a pas encore été signalé; il semble même qu'un certain nombre des figures de cette édition de Végèce aient été tirées directement d'une copie du *Bellifortis.* Au contraire, il existe un écart considérable entre ces figures et celles de la plupart des autres éditions de Vitruve, telles que l'édition en langue italienne publiée à Milan en 1531, celles de la traduction française de Perrault (fin du xvii[e] siècle); ou bien encore celles de la magnifique

édition latine de Marini, publiée à Rome en 1836; ces diverses figures ayant été exécutées par des artistes qui ont cherché seulement à les moderniser, c'est-à-dire à les accommoder avec les notions qui avaient cours à l'époque du dessinateur.

J'ai cru devoir entrer dans ces détails; afin de préciser le caractère et la valeur historique des rapprochements qui seront faits dans le cours du présent Mémoire. Mais je ne veux pas m'étendre davantage sur la description du *Bellifortis*, ayant consacré à ce sujet deux articles assez étendus dans le *Journal des Savants* (janvier et février de la présente année).

Je me bornerai à dire que sur les 169 pages de figures signalées plus haut : 9 sont consacrées à l'Astrologie, aux étendards, etc.; 19 aux chars de guerre, 44 aux échelles, mangonneaux, machines de jet et machines d'assaut, 24 aux vaisseaux, ponts et instruments aquatiques; 19 aux arbalètes et annexes; 35 aux appareils et bâtiments destinés à l'emploi du feu et à l'éclairage, ainsi qu'aux applications militaires et autres de la fumée et à diverses opérations magiques; 16 aux outils; 2 au blason et au portrait de l'auteur. J'ai écarté un tiers environ de ces figures, sans intérêt pour les arts mécaniques ou militaires. Elles appartiennent, pour la plupart. au Chapitre des feux, Chapitre qui a pour noyau le Traité de Marcus Græcus, avec la série des recettes de phosphorescence et de prestiges qui l'accompagnent. J'y reviendrai plus loin.

L'ouvrage est partagé en dix Chapitres, dans lesquels sont classées les figures ici reproduites. Une copie de ce même Traité existe au château de Chantilly, assez différente, surtout vers la fin, et divisée seulement en sept Chapitres : j'y reviendrai ailleurs.

CHAPITRE Ier. — ASTROLOGIE ET CHARS DE GUERRE.

Ce Chapitre débute par l'Astrologie, qui jouait un grand rôle dans les actes des souverains et généraux du temps. Il renferme des images fort belles des douze signes du zodiaque et des sept planètes, figurées par des cavaliers montés, teints chacun d'une couleur spéciale. C'est une annexe qui tient aux préjugés du temps, mais qui a disparu dans les ouvrages du XVIe siècle.

Ensuite apparaît l'étendard de guerre appelé *Almerio*. La pointe métallique creuse, de forte dimension, est figurée à part, avec le mot en travers *Meufaton,* dont j'ignore le sens. A cet étendard sont attribuées des propriétés merveilleuses :

« fugat hostes atque tyrannos. »

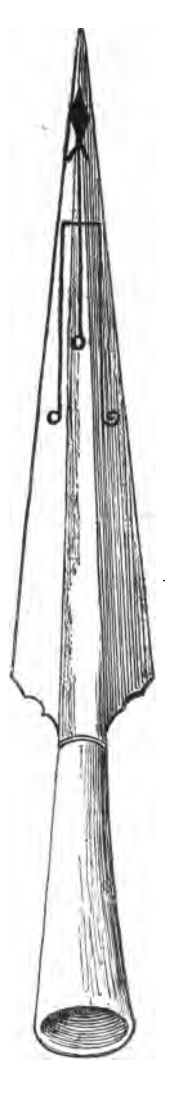
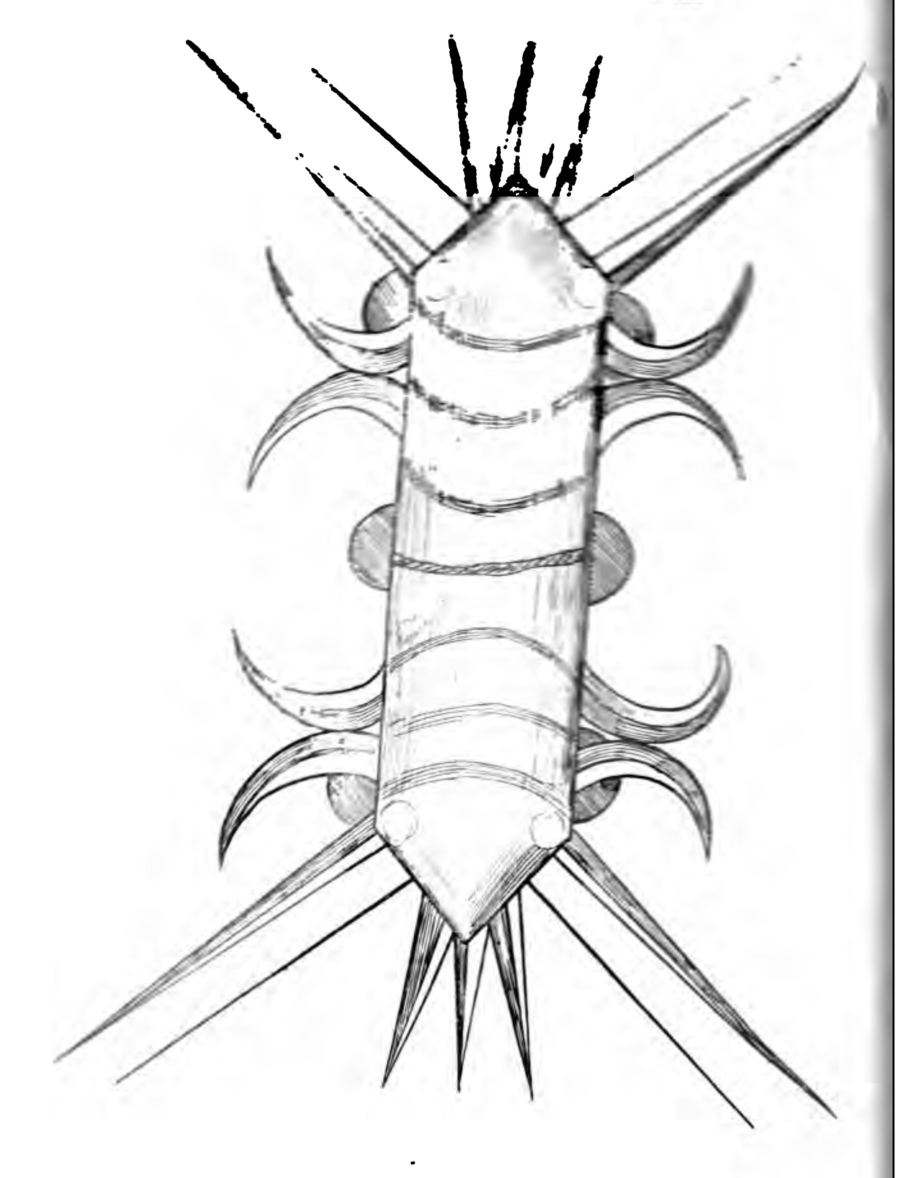


FIG. 1 (f. 11, verso). — *Pointe de fer de l'Etendard.*

Elle est tenue par un page avec le mot, écrit en gros caractères sur le fer même, *Meufaton.*

Dans l'édition de Vég., p. 58, figure analogue avec le mot *Manerton.*



Char de bataille quadrangulaire; blindé, monté sur six roues, marchant à volonté en avant et arrière, armé de faux et de lances, appelé *cancer megara,* parce qu'il marche en arrière à la façon de l'écrevisse.

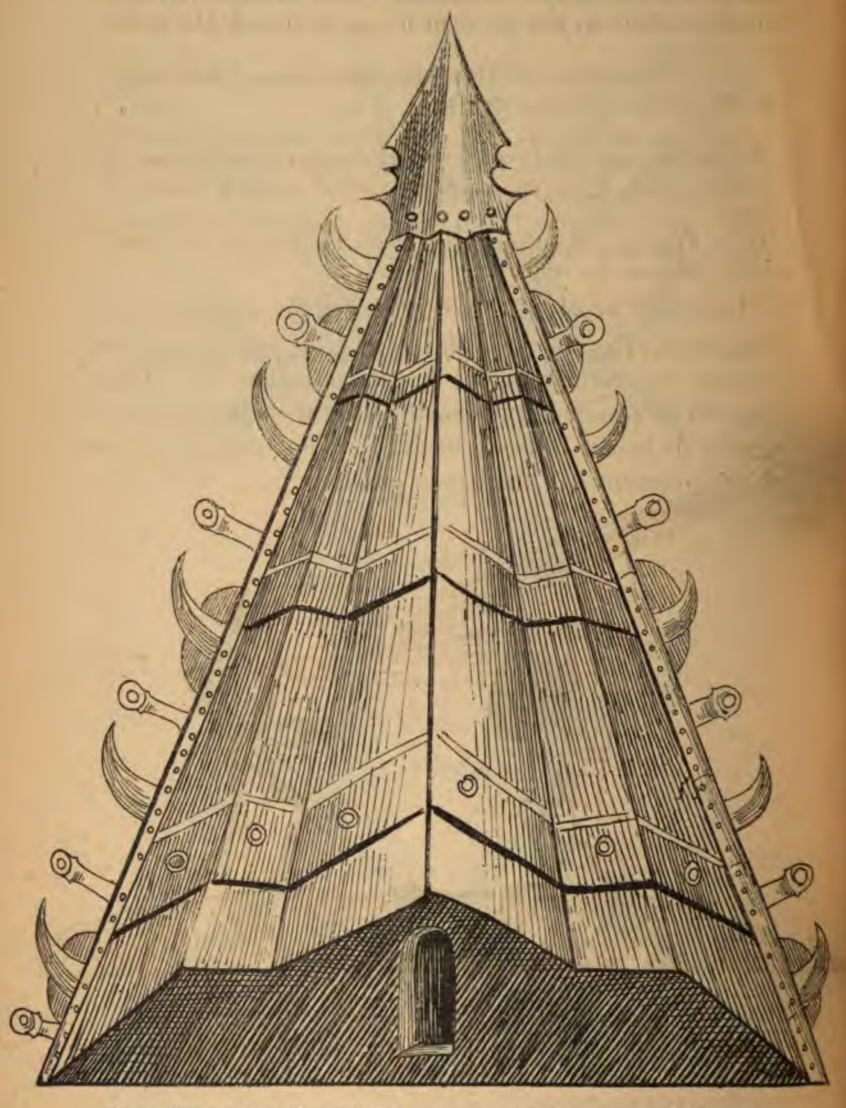
La même figure existe, sauf quelques variantes, dans l'édition de Végèce de 1532, citée plus haut, p. 68.

La *fig.* du *Bellifortis,* f. 14 recto (*Char triangulaire en bois, armé de fer, à quatre roues*), existe dans l'édition de Végèce, p. 115, avec de légères variantes.

La *fig.* f. 15 recto (*Char blindé en forme de losange*), Vég., p. 72, avec variantes notables.

Les chars armés de faux et analogues remontent aux Assyriens. Ils jouaient un grand rôle au moyen âge, comme en témoignent les figures actuelles; mais ils ont disparu en grande partie dans le Ms. 197 de Munich et sur tout dans le Ms. 7239 de Paris. Ils n'ont pas survécu au développement de l'artillerie à poudre.

Fig. 3 (f. 16 recto). — *Char de bataille à faux et à canons.*



Char de bataille triangulaire, monté sur sept roues cachées, avec abri intérieur couvert, armé de faux et de bombardes (*pyxides*,

petits canons). Cette association des faux et des bombardes témoigne des nouvelles combinaisons entre l'ancien système et l'artillerie à poudre. Elle est attribuée par l'auteur à Alexandre :

« Hoc instrumentum ab Alexandro repertum... falces sunt et pyxides formate cunctis nocentes. »

Le char est poussé de l'arrière par des chevaux, ou mieux par des hommes cachés. *Pyxides* signifie en général armes à poudre de guerre.

Dans Vég., p. 123, même figure, avec les canons mieux dessinés et lançant des boulets.

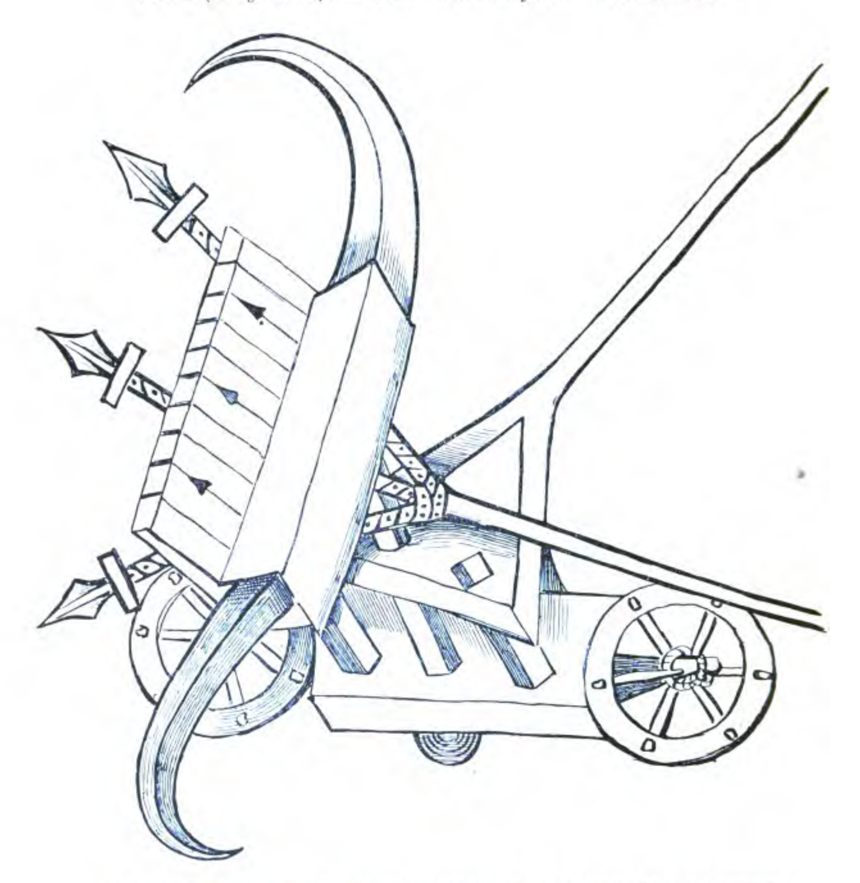
fol. 17 r. Train de petits chars armés de faux.

FIG. 4 (f. 18 verso). — *Deux guerriers, avec rayons de Soleil.*



Combat de deux guerriers bardés de fer, dont l'un, placé à l'opposé du Soleil, en renvoie les rayons réfléchis par son bouclier sur la figure de son adversaire, qui en est ébloui. Tous deux sont armés de poignards.

Fig. 5 (f. 19 verso). — *Char armé de faux* : Archimegara.



Char armé de grandes faux latérales et de hallebardes à l'avant, monté sur un plancher de bois, avec trois roues; il est poussé de l'arrière. L'armature est ajustée avec une queue de fer, mobile sur le plancher et susceptible d'être tournée à volonté. Immédiatement derrière les hallebardes, on voit un abri pour les archers.

FIG. 6 (f. 20 verso). — *Char armé de faux et hallebardes.*

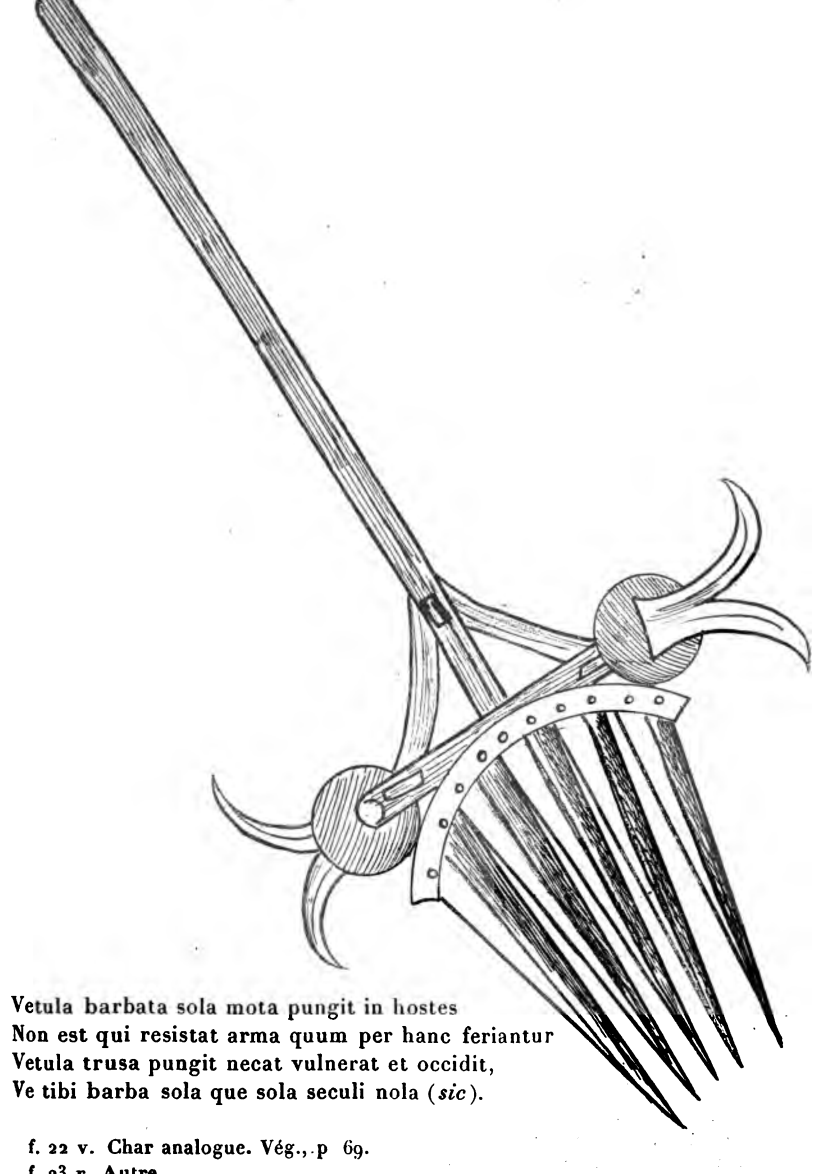


(f. 21 recto). Triangle de fer ou éperon, armé de faux et de pointes. Variante de la figure du f. 15.

Calcar istud stringit spadas tres ipsum cohercent
Ferree calibee partim sunt pecie queque
Exul solus nosco me sine nullus adest
Causa quia justi me stringit esse pronum.

Je n'ai pas reproduit la figure, mais seulement cette légende, parce que l'auteur, Kyeser, qui se désigne lui-même par l'épithète *Exul*, prétend être seul à connaître la machine, c'est-à-dire à en être l'inventeur, et il ajoute que c'est son dévouement à la justice qui lui sert de mobile. On reconnaît les prétentions ordinaires des inventeurs.

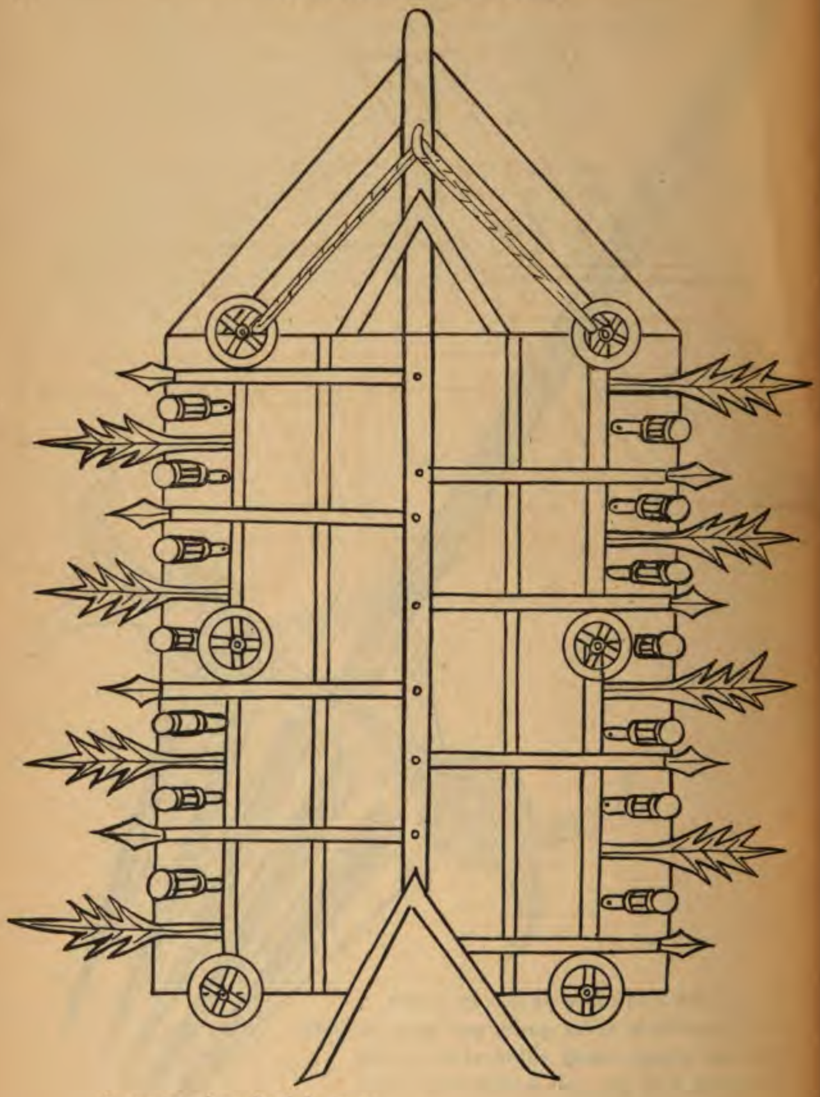
Fig. 7 (f. 22 r.). — *Char armé de faux et de pointes de fer.*



Vetula barbata sola mota pungit in hostes
Non est qui resistat arma quum per hanc feriantur
Vetula trusa pungit necat vulnerat et occidit,
Ve tibi barba sola que sola seculi nola (*sic*).

f. 22 v. Char analogue. Vég., p 69.
f. 23 r. Autre.

FIG. 8 (f. 24 r.). *Char quadrangulaire, armé de lances et de canons, sur six roues.*



A rapprocher du fol. 19 v.

Le même, Vég., p. 122.

f. 24 v. Char armé de faux, avec une queue.

f. 25 r. Autre, donné comme une invention de l'*Exul*.

Fig. 9 (f. 25 v.). — *Char armé de faux, monté sur quatre roues, avec mantelet à l'avant.*

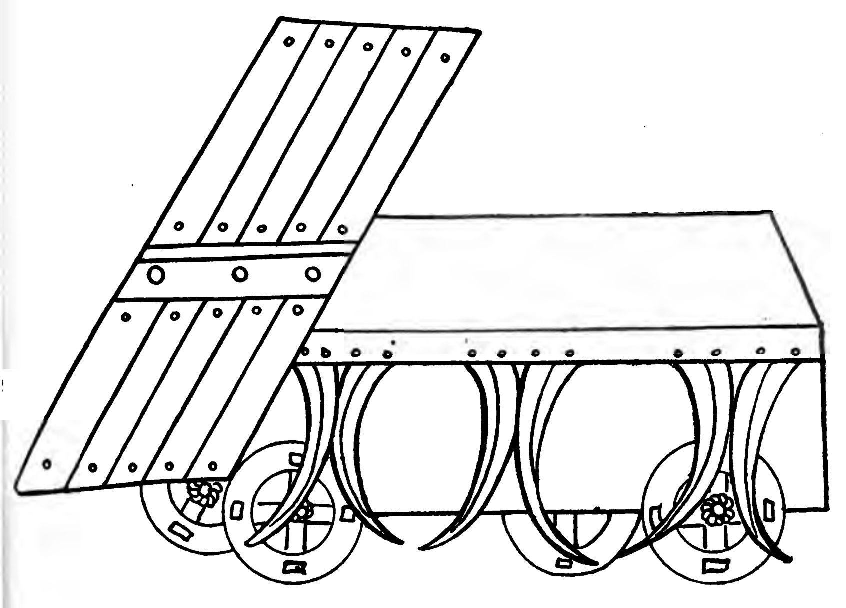
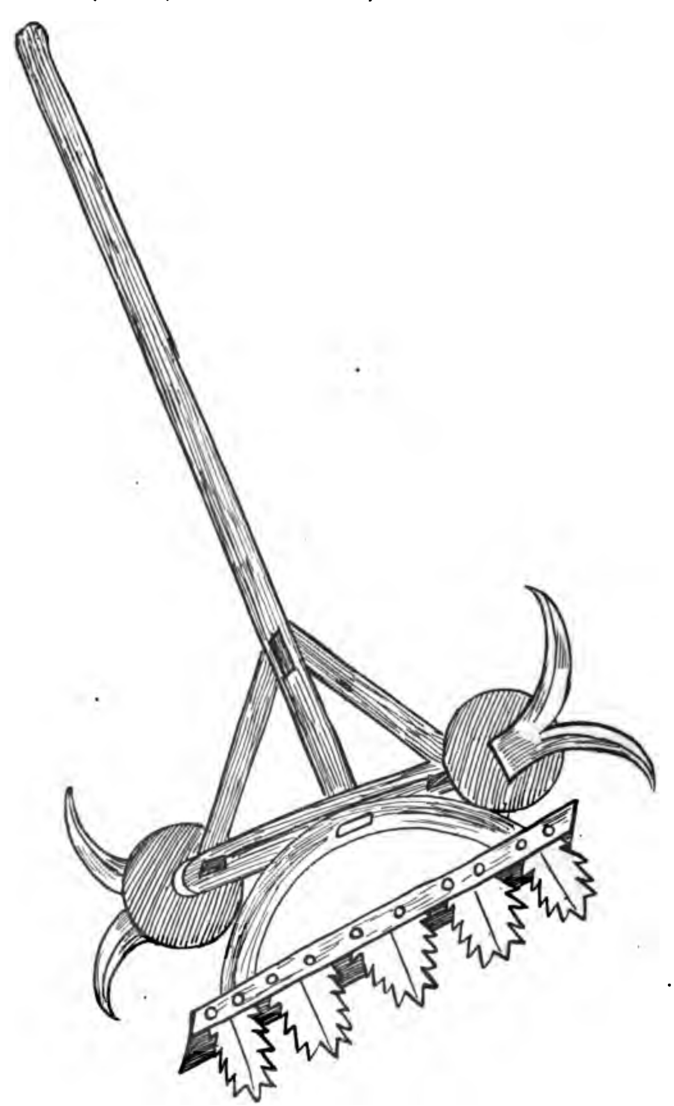


Figure analogue. Vég., p. 22, sans l'abri.

FIG. 10 (f. 26 v.). — *Char armé de faux et de lames dentelées.*



Vég., p. 34, avec variantes.

FIG. 11 (f. 27 r.). — *Tête de fer, armée de lances, sur roues, poussée par des guerriers.*



Voir Végèce, p. 13.

Toutes ces figures de chars armés répondent à celles de l'édition de Végèce, ainsi qu'il a été dit, lesquelles sont poussées de l'arrière par des guerriers, comme le montrent la *fig.* 11 et celles du Végèce.

Plusieurs figures semblables existent dans le Traité *De rebus bellicis* (Ms. latin de Paris 9661, f. 57 v., f. 58 v., f. 59 r.).

Mais, circonstance singulière, les chars du Ms. 9661 sont tirés par des chevaux caparaçonnés, en sens inverse du sens où sont poussés la tête armée de lances ci-dessus et les chars du Végèce.

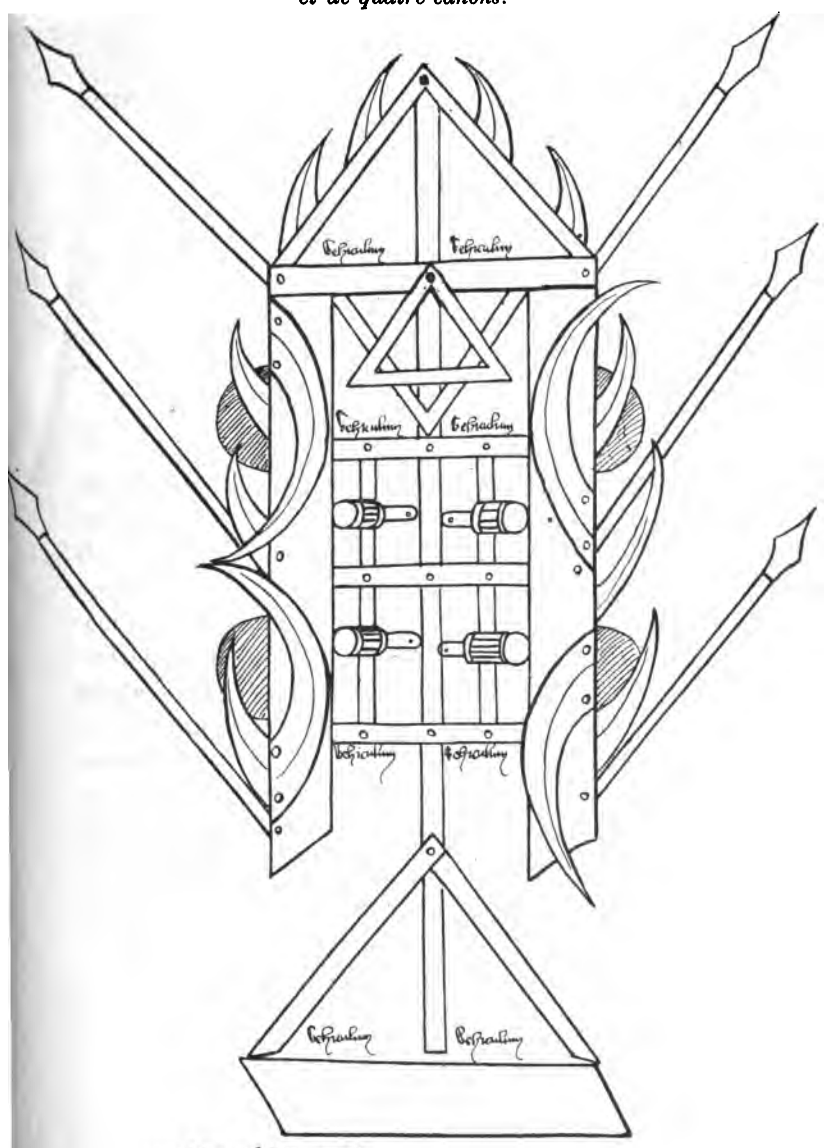
Cette opposition est surtout manifeste pour les *currus drepanus* du Ms. 9661, f. 58 v., f. 59 r., f. 59 v.

Or les grands chars de bataille du VI., p. 231, traînés l'un par deux bœufs, l'autre par deux chevaux, portent, *en avant* des têtes de ces animaux, une ligne protectrice de faux et fourches de fer. Au contraire, les chevaux eux-mêmes, caparaçonnés à la façon du xve siècle, de la copie du Traité *De rebus bellicis* dans le Ms. 9661 de Paris, sont dépourvus de cette protection.

On sait que ce dernier Ms. a été copié sur un Ms. de Spire, aujourd'hui perdu et auquel on attribue une date beaucoup plus reculée. En fait, il existe à Munich, dans un Ms. du même Traité, une double série de figures, l'une contemporaine de la copie du xve siècle, l'autre réputée copiée du vieux Ms. de Spire. La date réelle des figures de ces manuscrits soulève diverses questions, qu'il n'est pas opportun de traiter ici.

Dans le Ms. de Guido da Vigevano, dont je parle à la fin du présent Mémoire, Manuscrit qui remonte à 1335, il y a aussi des modèles de char de bataille (f. 54 r. et v.); mais d'un type différent de ceux du *Bellifortis* cités dans les pages précédentes.

FIG. 12. (f. 27 v.). — *Char quadrangulaire armé de piques et de quatre canons.*



. . . non vehitur equis
Sed in vehiculo armati vehere curant.
Secant falces pixides necant cuspidesque remote.

Voir Vég., p. 131.

Comparer les chars à canons et la couleuvrine blindée du Ms. 197, Munich (reproduite *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6[e] série, t. XXIV, p. 68 et 69).

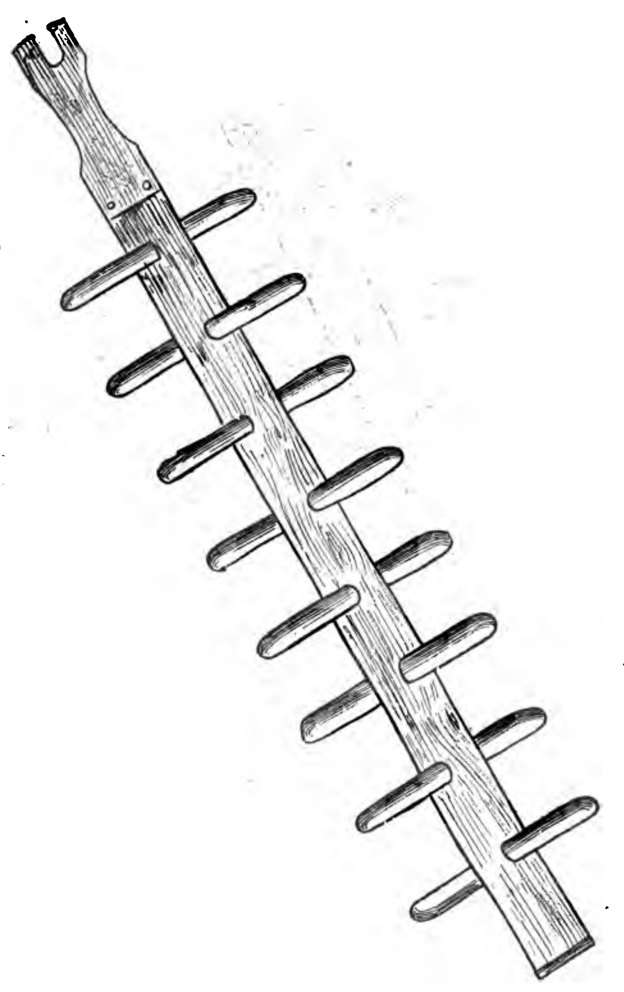
CHAPITRE II. — Appareils pour l'attaque des forteresses. Machines de brèche, d'assaut, de jet, etc.

En voici l'énumération :

Hoc est secundum capitulum et furibundum
Quo cattus, coclear, jactura, grandisque blida
Mus et defendicula quorum plura stant cum ascensu
Necnon cappa monachi, stropha cum egloceronte
Vippera, quo vehitur suo gressu raptorium forte.
Aggressus strenuus quo vincitur aureum vellus
Ligneum quadratum pallium simplex et rotativum
Quod tegit inermes armatos nudos in actu.

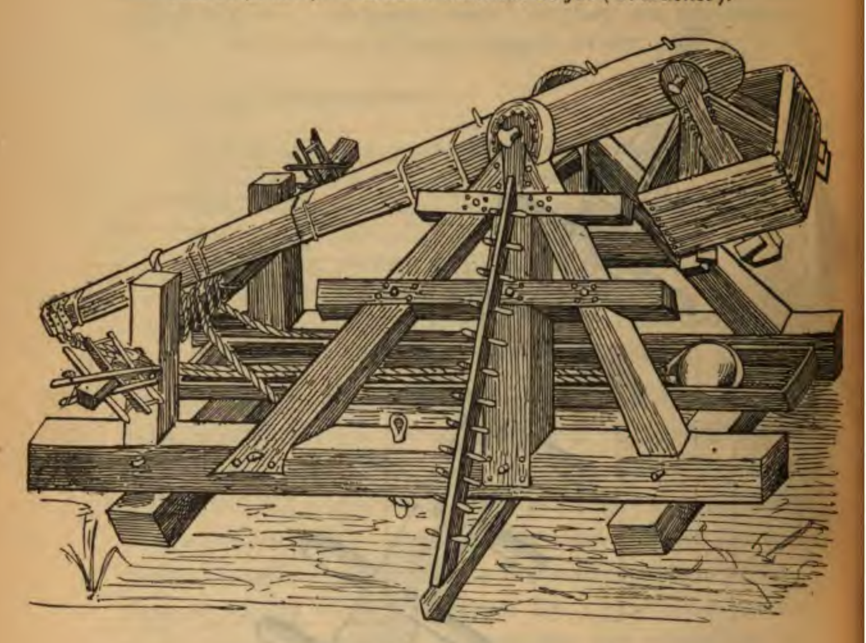
A ce point de vue, le *Bellifortis* marque la transition entre la poliorcétique des anciens, dont les machines d'attaque avaient peu varié, en principe du moins, depuis le temps des Assyriens jusqu'à la fin du moyen âge, c'est-à-dire pendant plus de deux mille ans, et celles des modernes, fondées sur l'emploi de la poudre à canon, perfectionnée encore de notre temps. En 1400, cette poudre et les armes correspondantes étaient peu répandues et elles ne jouent qu'un rôle secondaire dans notre Manuscrit; tandis que le rôle en est bien plus accusé dans les Ms. 197 de Munich et 7239 de Paris, ainsi que dans les figures de Valturius et de l'édition de Végèce précitée. Nous avons ici la transition, ce qui donne beaucoup d'intérêt au *Bellifortis*.

FIG. 13 (f. 26r.). *Bélier mû par des hommes attelés aux traverses.*



Voir Vég., p. 17.

FIG. 14 (f. 30 r.). — *Grande machine de jet* (*Trébuchet*).



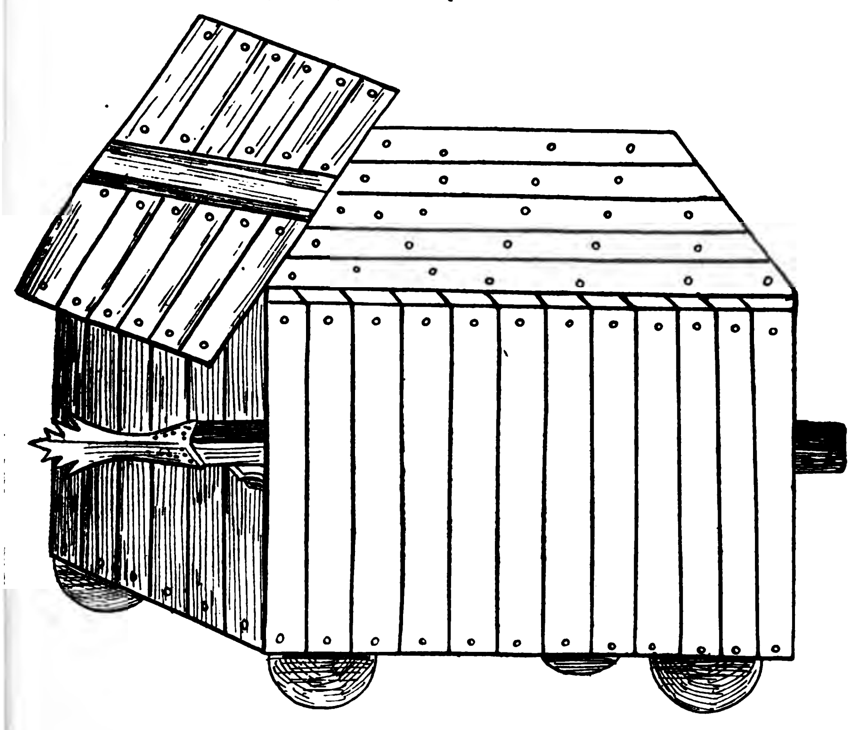
Comparer Vég., p. 23, 25. La verge est terminée autrement.

Une machine analogue, d'un dessin simplifié, existe dans le Ms. des *Minnesinger*.

f. 31 r. Tortue ou chat sur quatre roues.

Comparer Vég., p. 70.

Fig. 15 (f. 32 r.). — *Chat recouvrant un bélier.*

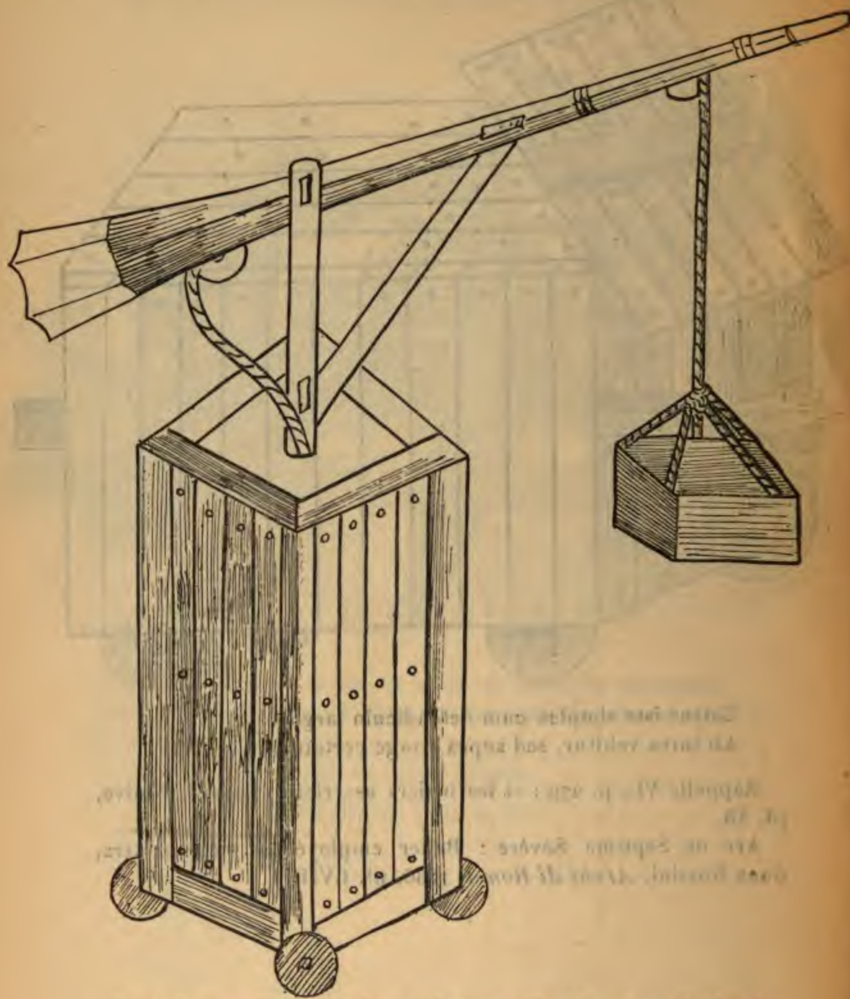


Cattus iste simplex cum defendiculo largo
Ab intra vehitur, sed supra strage certatur.

Rappelle VI., p. 279 : et les béliers assyriens (Layard, Ninive, pl. 18.

Arc de Septime Sévère : Bélier employé au siège d'Atra, dans Rossini, *Archi di Roma,* 1836, pl. LVIII.

FIG. 16 (f. 32 v.). — *Chat avec bascule et hune d'escalade.*

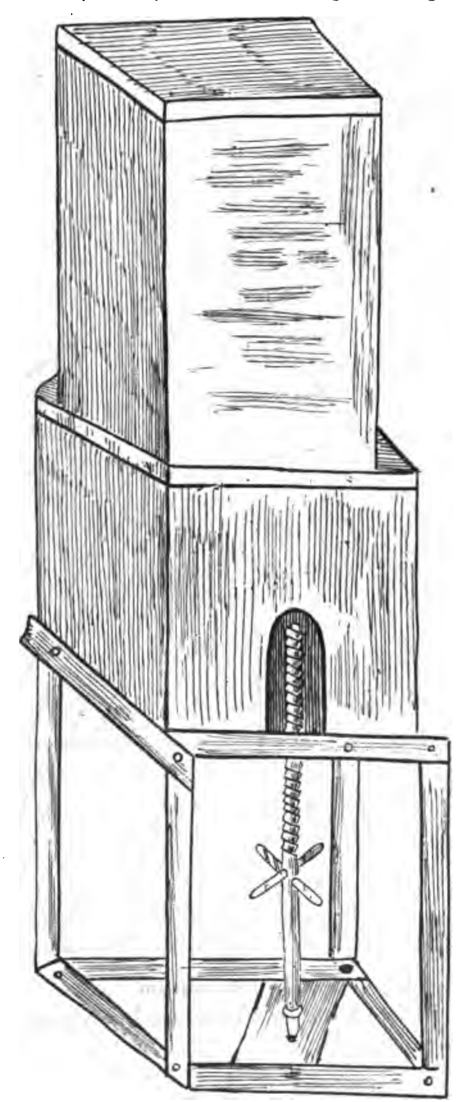


On voit une figure analogue, VI, p. 246; de même Guido da Vigevano, f. 43 r.

Comparer Vég., p. 155.

Est istud coclear lateribus undique clausum
Supraque armati defendiculo se sustentant,
Et infra maneant murata donec propinquant
Hec quatuor rotis magnis volvetur deorsum.

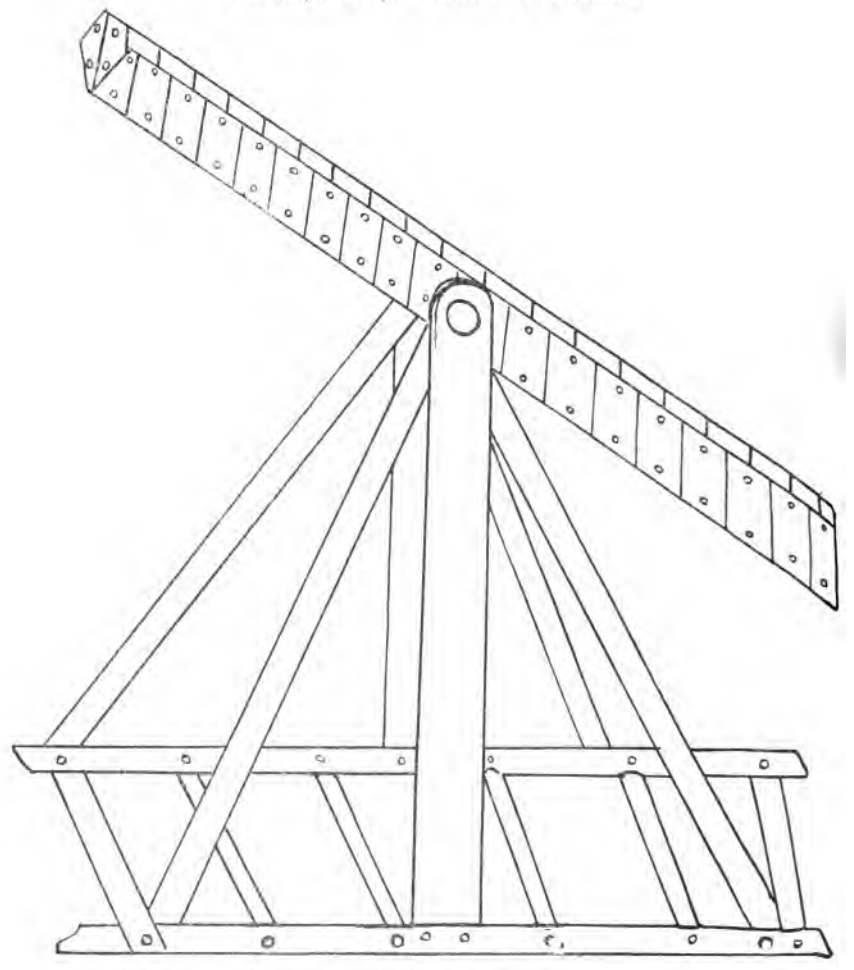
FIG. 17 (f. 33 r.). — *Tour d'attaque à étages.*



Elle est soulevée par un pivot à vis et tourniquet. Elle est garnie de peaux de bœuf contre le feu.

Comparer VI p. 235; Vég., p. 150.

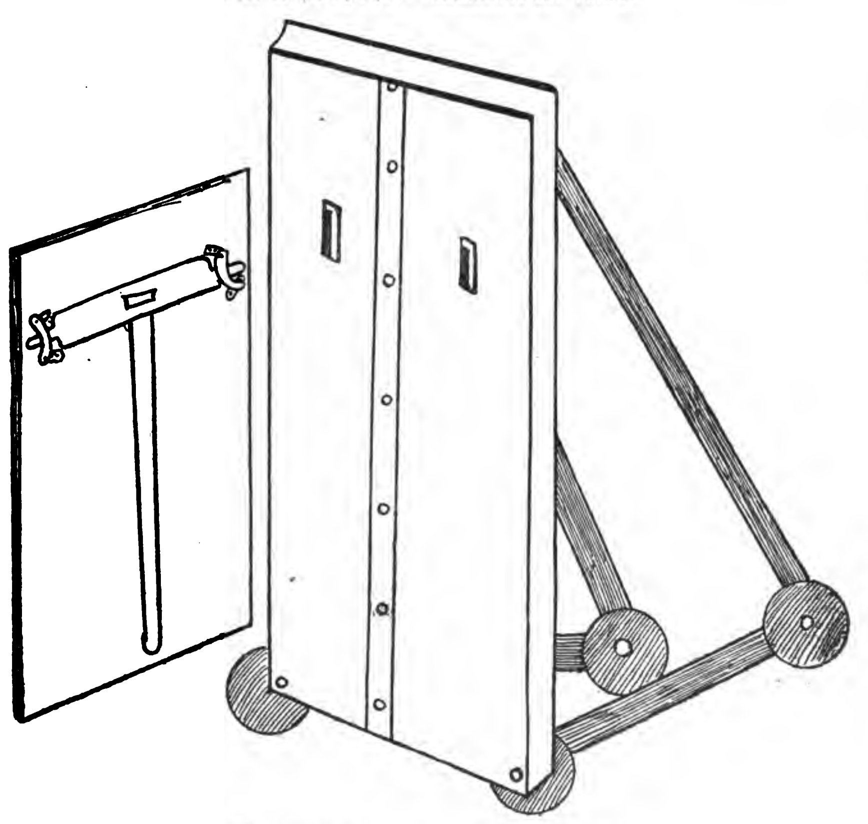
FIG. 18 (f. 33 v.). — *Machine à escalade.*



Coclear simplex armatos locat in murum.

La bascule soulève à son extrémité une hune chargée de guerriers, non figurée.

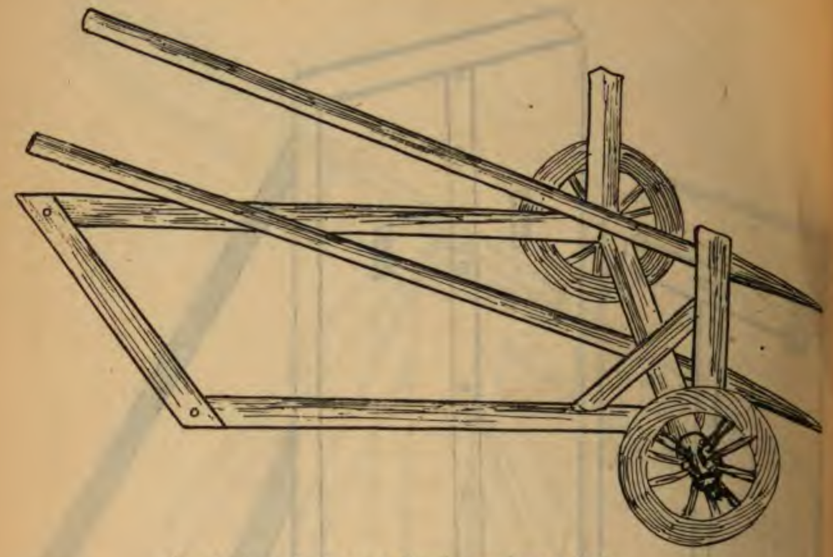
FIG. 19 (f. 34 r.). — *Mantelets sur roues.*



Pallia sunt ista que tegunt corpora nuda
Asseribus binis sic solidare studebis.

Vég., p. 177.

FIG. 20 (f. 34 v.). — *Char à deux pointes pour enfoncer les portes.*



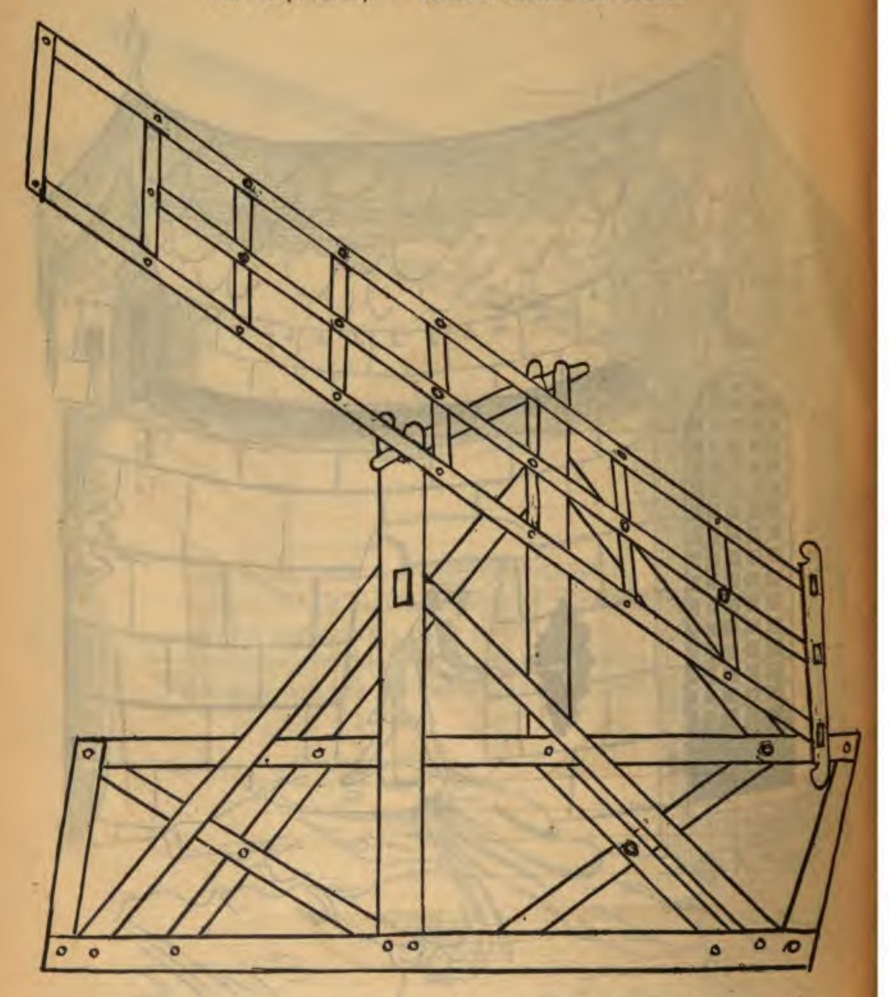
Ruptorium forte cum ferris quadrangulatis
Rumpit frangit portas lignis quadris premunitas.
Malleus quadratus a parte posteriori
Rupturam precedit secat altera pars ruitura
Clippeus defendit laborantem qualibet hora.

FIG. 21 (f. 35 r.). — *Attaque d'une forteresse.*



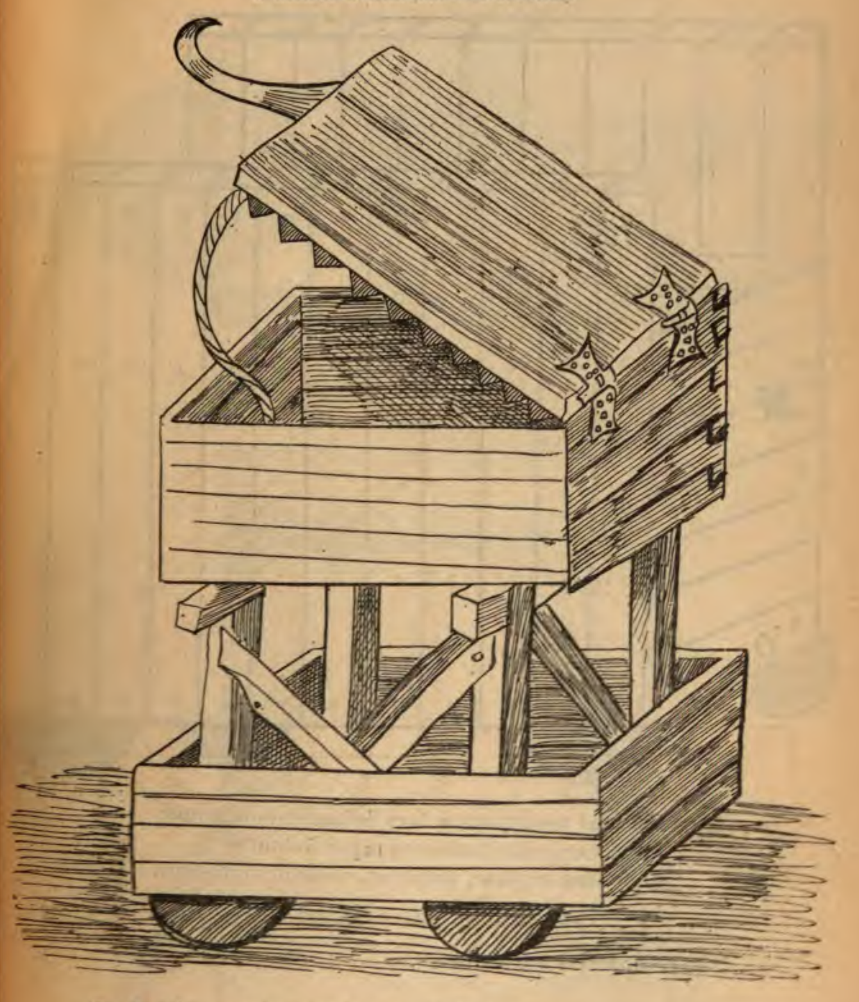
Un mineur, portant son abri fixé à ses épaules perce la muraille. Un défenseur descend par derrière à l'aide d'une corde, pour le combattre.

FIG. 22 (f. 35 v.). — *Échelle mobile sur cadre.*



Susceptible d'être relevée ou abaissée (désignée sous le nom de *coclear*).

Fig. 23 (f. 36 r.). — *Cage roulante (sorte de beffroi), avec pont d'assaut à charnière et crochet.*

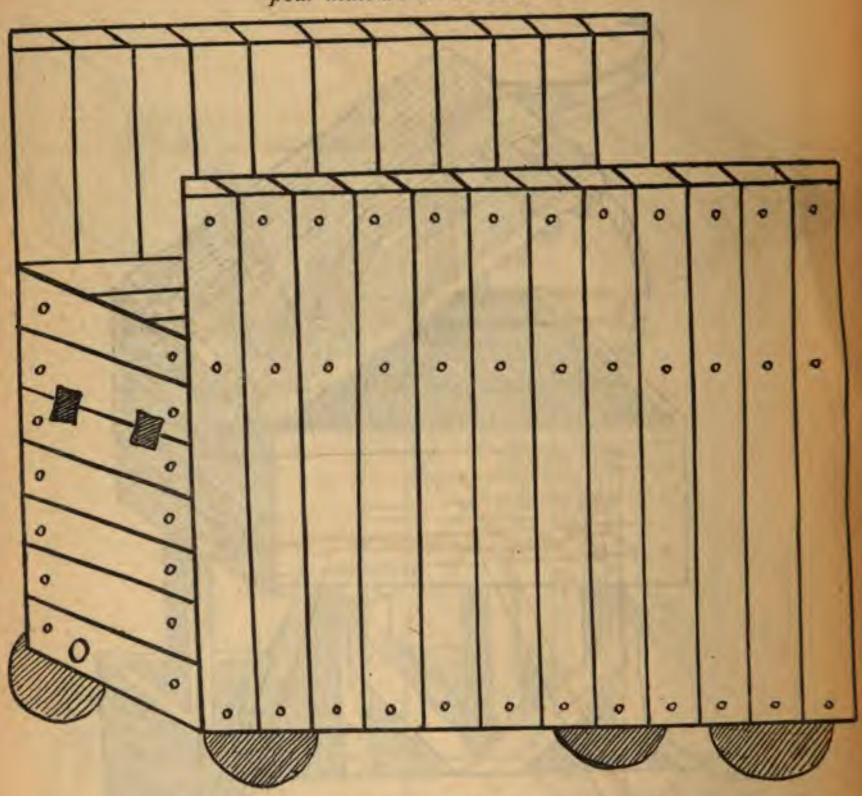


Ce dernier se rabat sur le mur de la forteresse.

Comparer Vég., p. 32.

Clavicula clangente muros equabis repente.

FIG. 24 (f. 36 v.). — *Mus : Abri à double fin, sur quatre roues, pour mineurs et combattants.*



Est mus nuncupatum hoc defendiculum grande
In accessu castri sub eo queque foduntur
Et sursum certant, pugnant, militant, infestant.

Voir Vég., p. 74, avec variantes.

f. 37 r. Mantelet à trois roues.

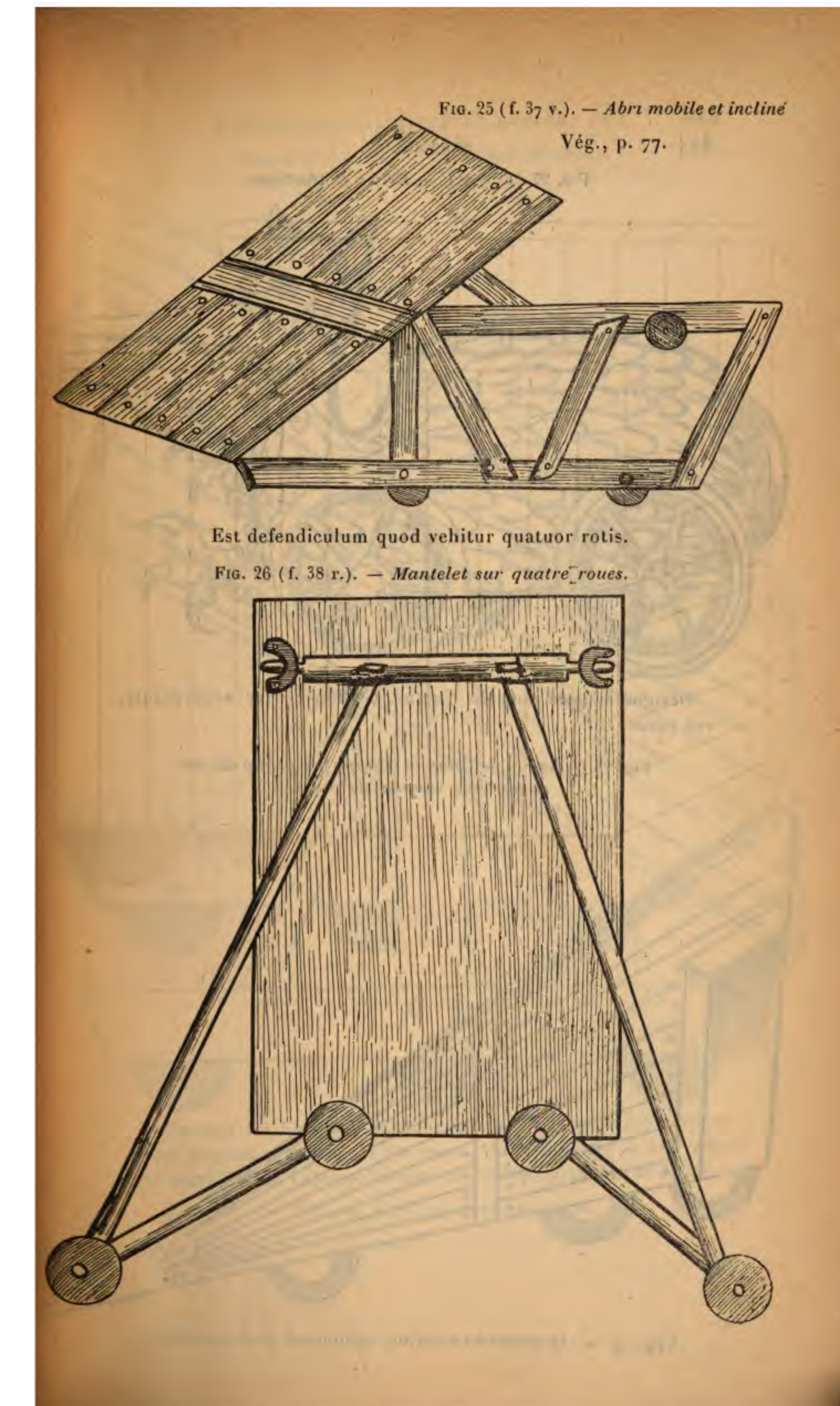


FIG. 25 (f. 37 v.). — *Abri mobile et incliné*

Vég., p. 77.

Est defendiculum quod vehitur quatuor rotis.

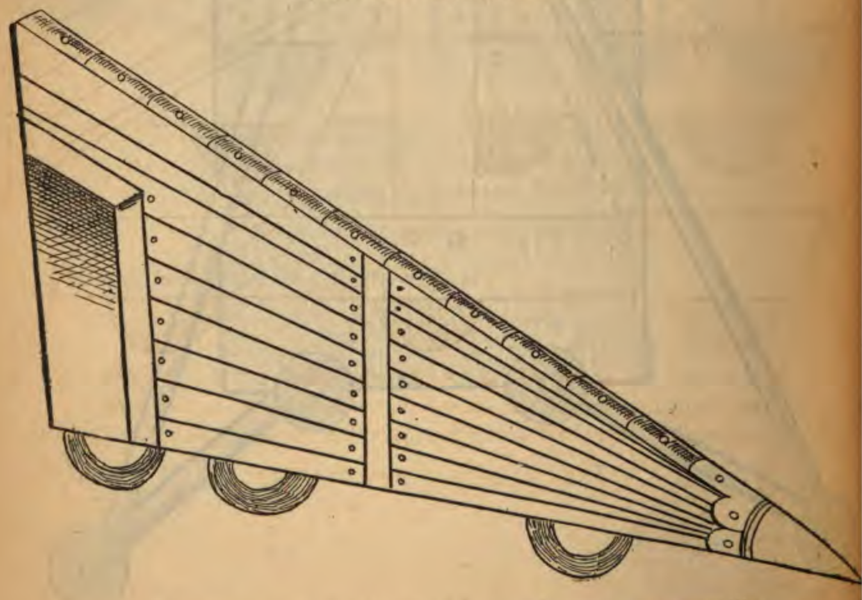
FIG. 26 (f. 38 r.). — *Mantelet sur quatre roues.*

FIG. 27 (f. 38 v.). — *Bélier fantastique.*



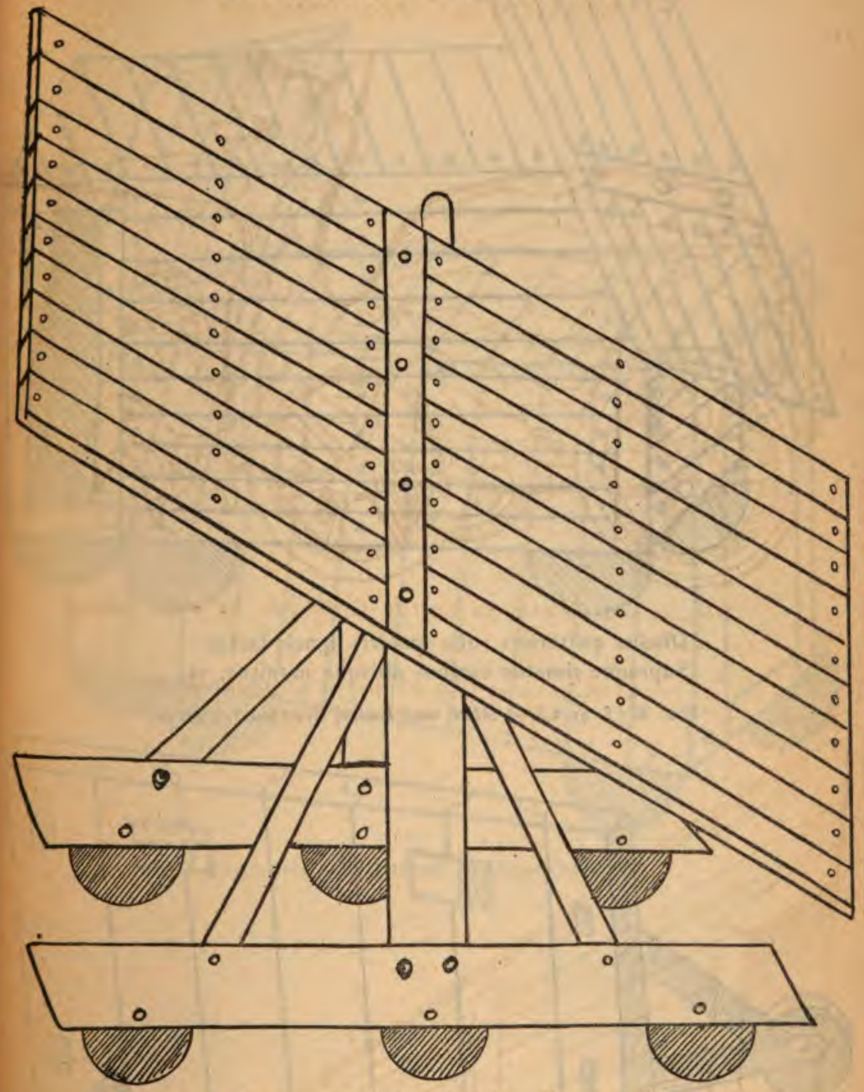
Désigné sous le nom de *Cattus*. Griffon de fer avec pointe, sur roues.

FIG. 28 (f. 39 r.). — *Chappe* (*Cappa*) *à pointe de fer avec trois couples de roues.*



Vég., p. 21, la montre en action, enfonçant une muraille.

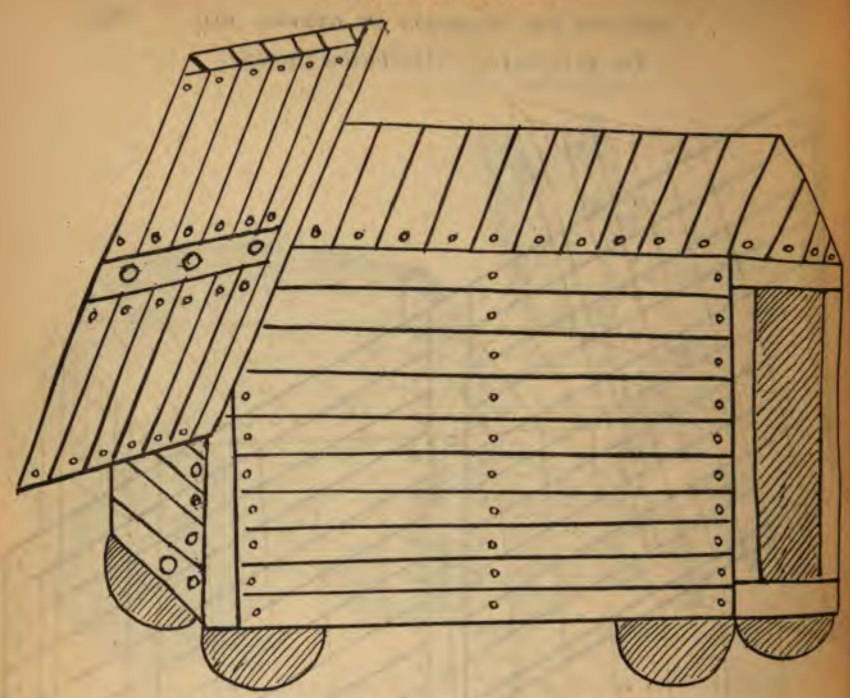
FIG. 29 (f. 40 r.). — *Abri incliné* (*Scroffa*).



Protège les hommes qui font brèche. Il est mobile, recouvert de peaux, monté sur six roues. On le soulève, en arrivant à la muraille; on l'abaisse en sens contraire, lorsqu'on se retire.

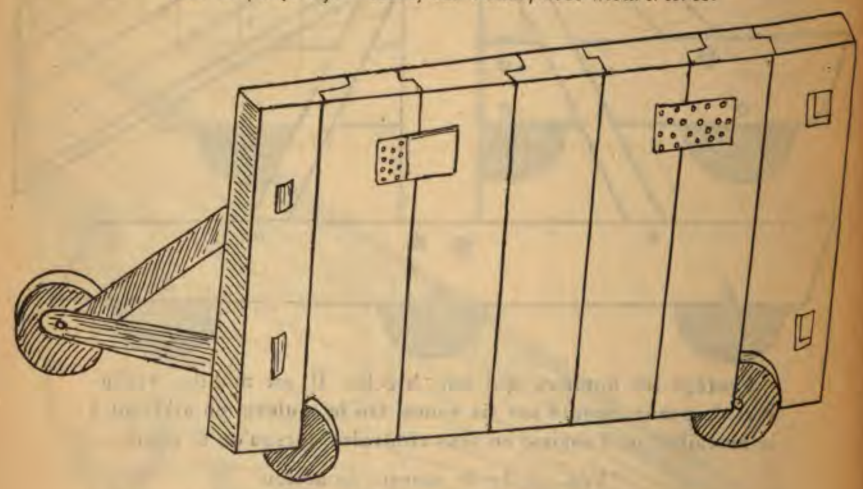
Vég., p. 37, le montre en action.

Fig. 30 (f. 41 r.). — *Abri couvert quadrangulaire, avec paroi antérieure mobile. 4 roues.*



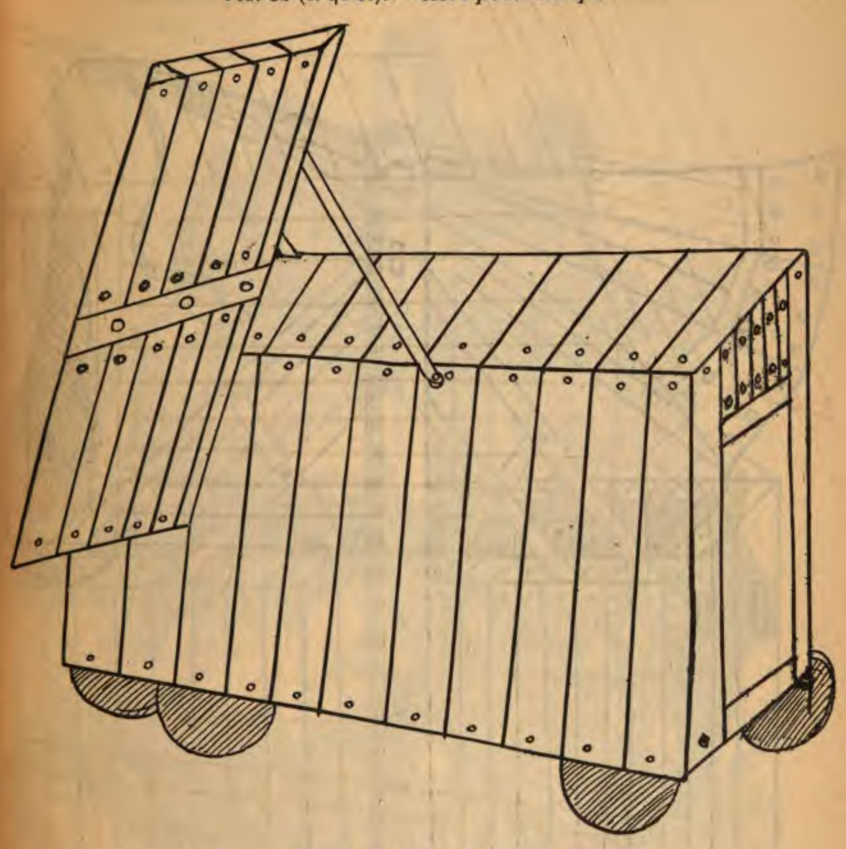
Obelus quaternus rotis quadris ligneis factus
Supraque rimatus cutibus aliisque munitus, etc.

Fig. 31 (f. 41 v.). — *Abri, sur roues, avec meurtrières.*



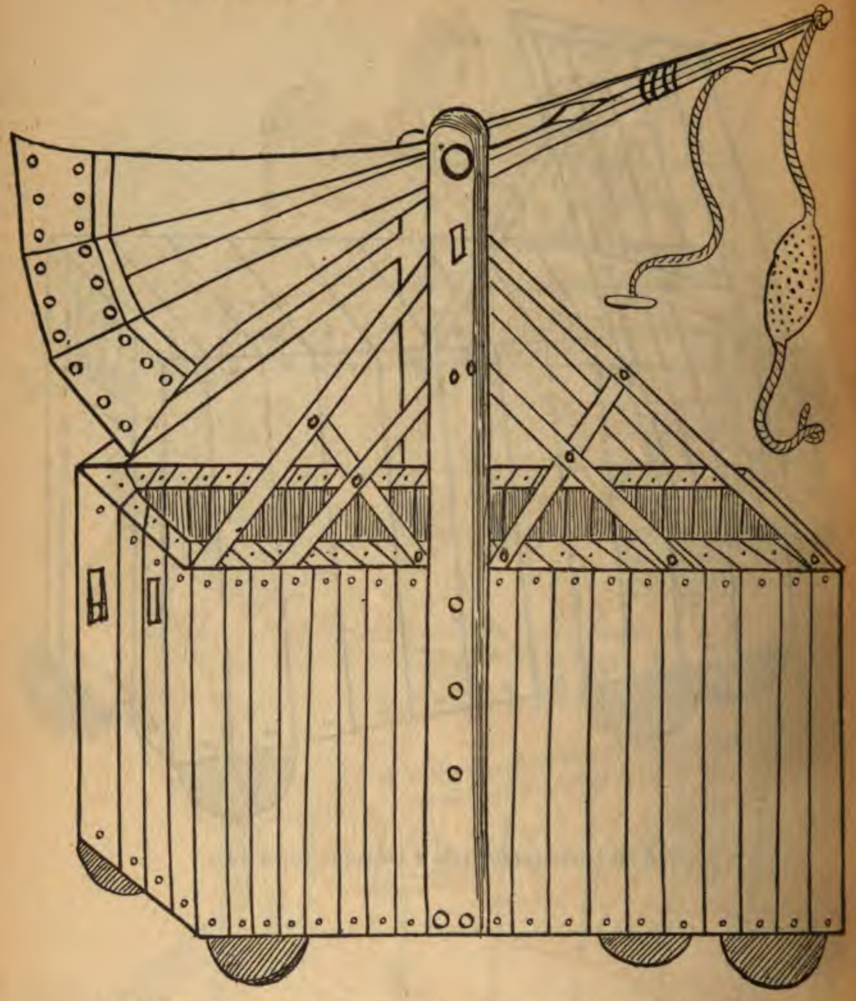
Meurtrières pour les archers, susceptibles d'être ouvertes ou fermées à volonté.

Fig. 32 (f. 42 r.). — *Abri pour attaque.*



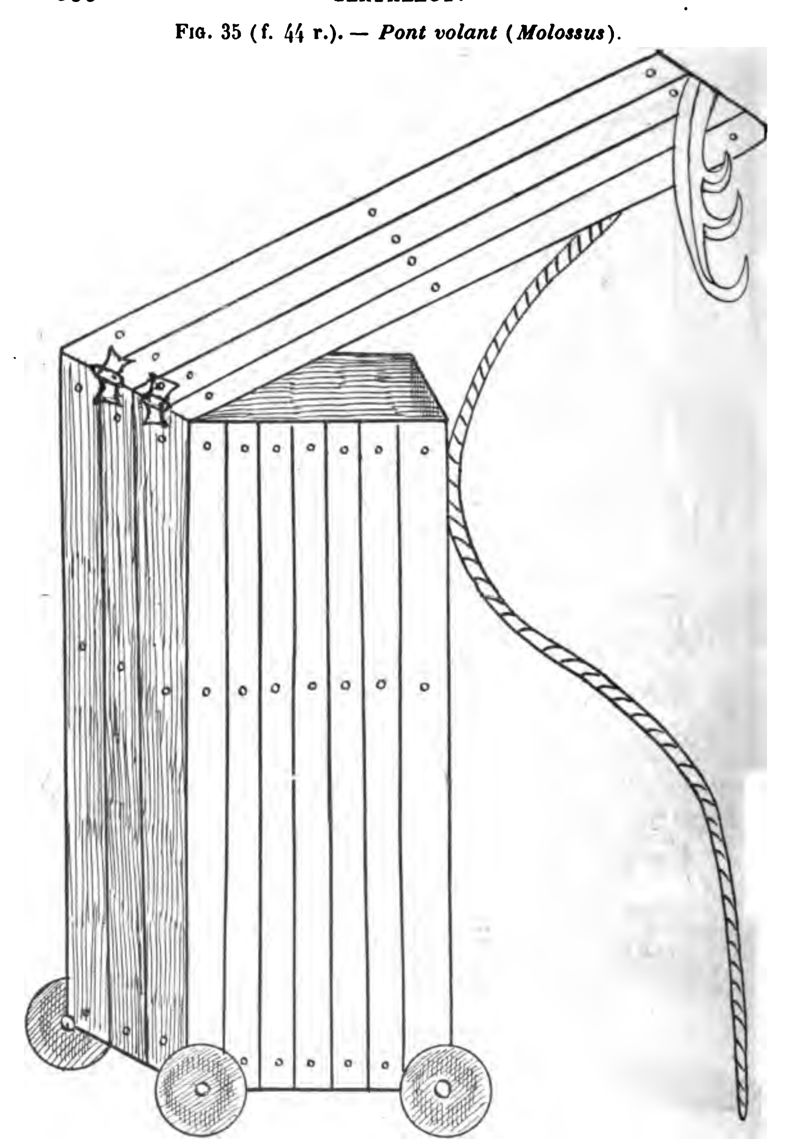
Sorex iste trinus trinis rotisque formatus.

FIG. 34 (f. 43 v.). — *Trébuchet : Machine de jet sur roues.*



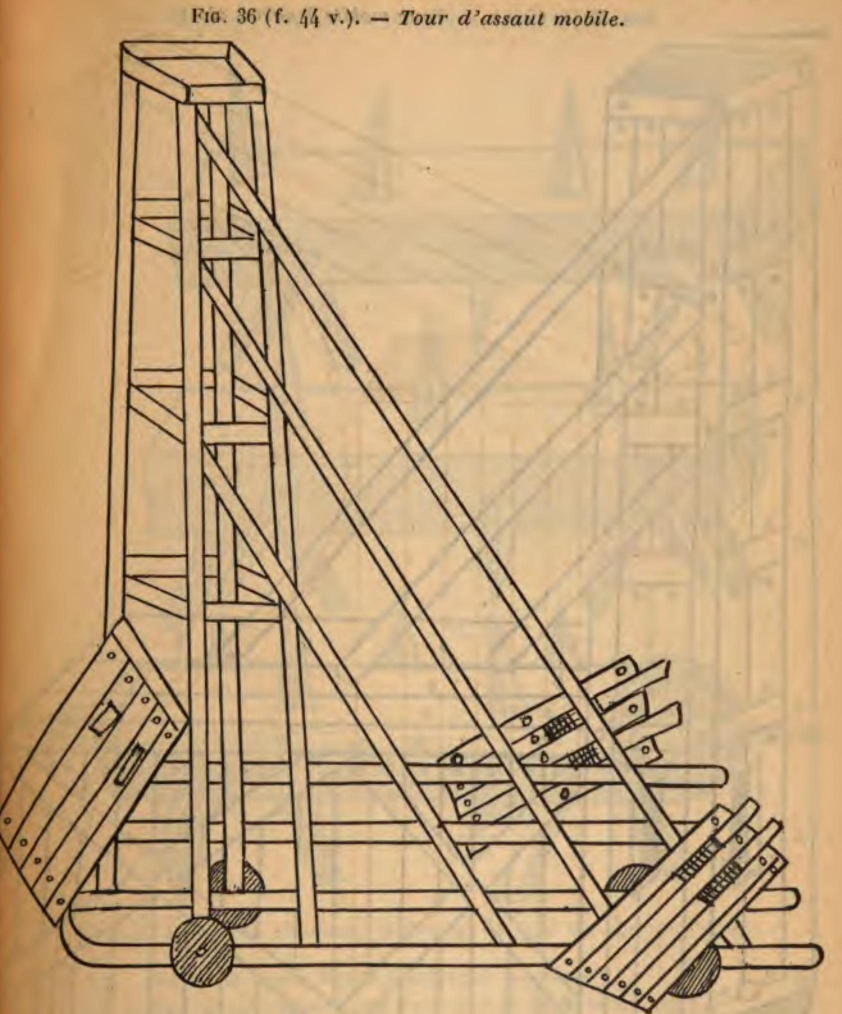
Lançant de grosses pierres; mue par des hommes placés sous l'abri inférieur.

Fig. 35 (f. 44 r.). — *Pont volant* (*Molossus*).



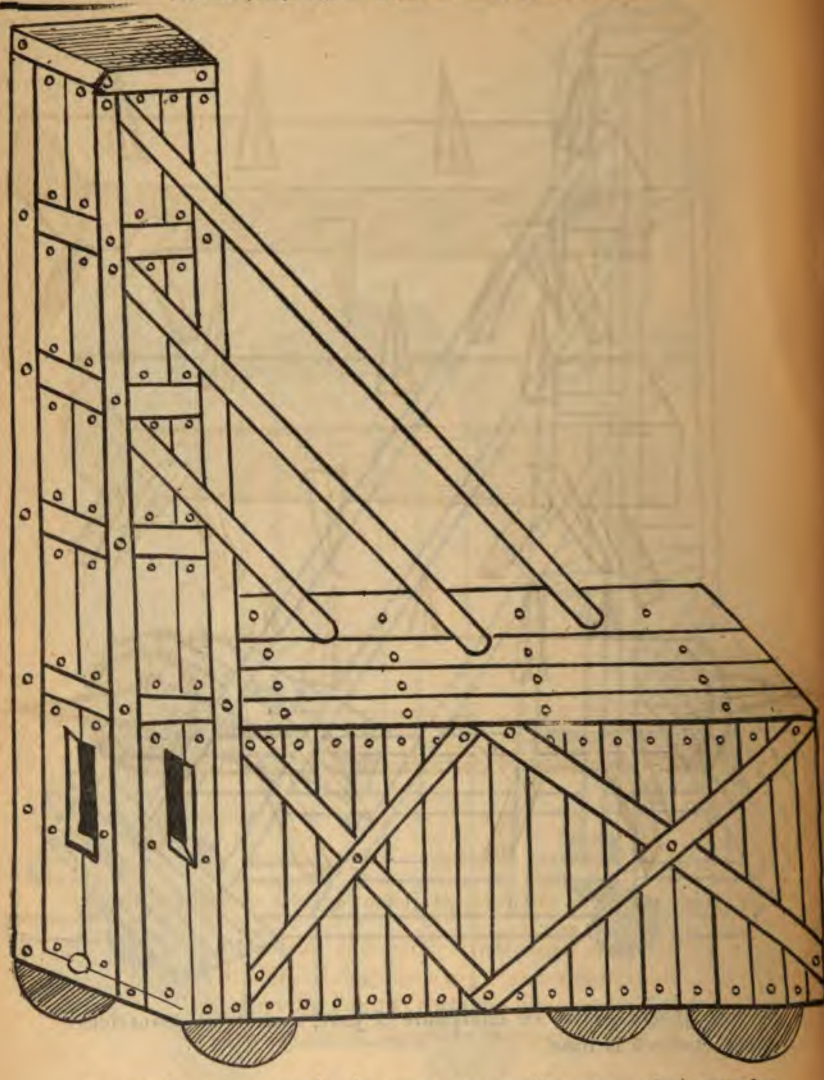
Avec crochet s'abattant sur un mur, au-dessus d'un abri roulant sur quatre roues.

FIG. 36 (f. 44 v.). — *Tour d'assaut mobile.*



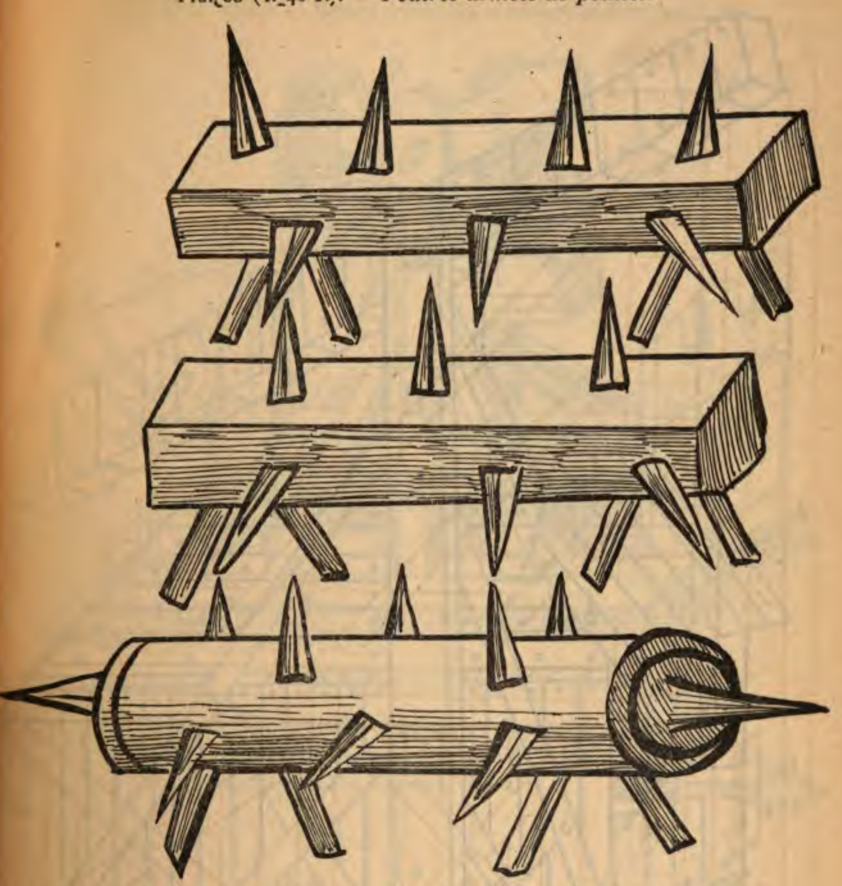
Sur quatre roues, en charpente à jour, avec trois mantelets protecteurs à la base.

FIG. 37 (f. 45 v.). — *Tour mobile à parois closes.*



Les parois recouvrent la charpente et constituent un abri complet.

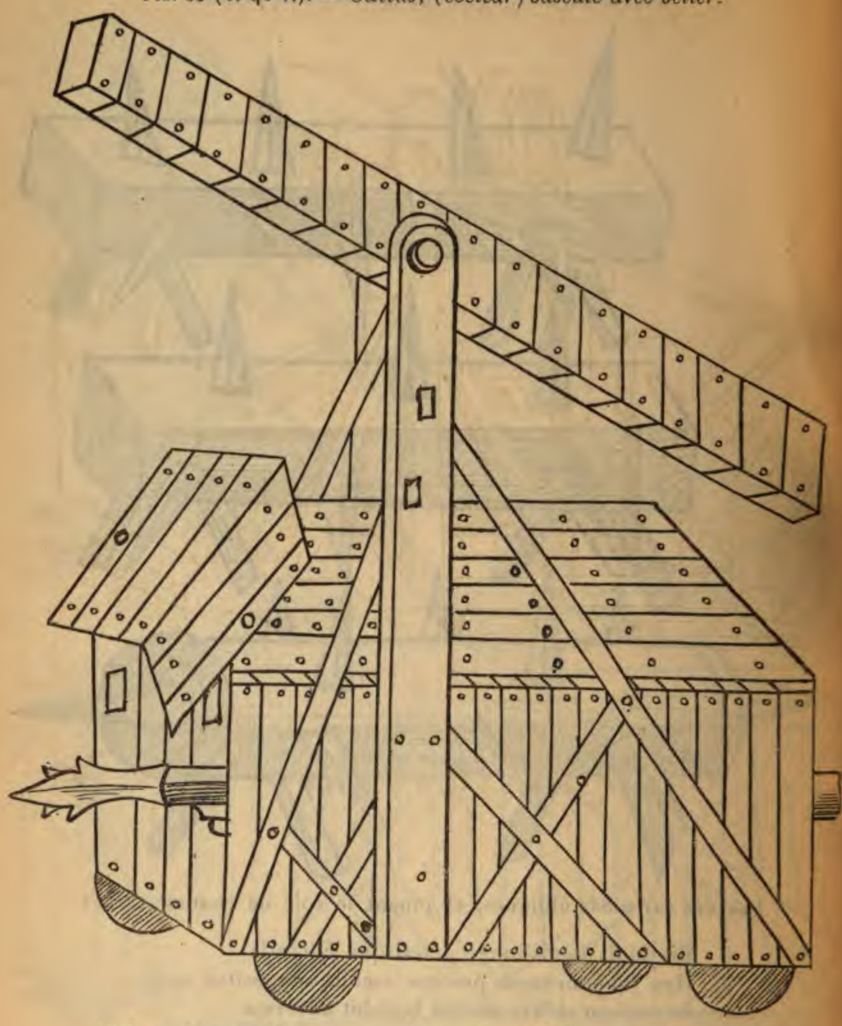
FIG. 38 (f. 46 r.). — *Poutres armées de pointes.*



Portées sur pieds obliques, et jouant le rôle de chausse-trapes.

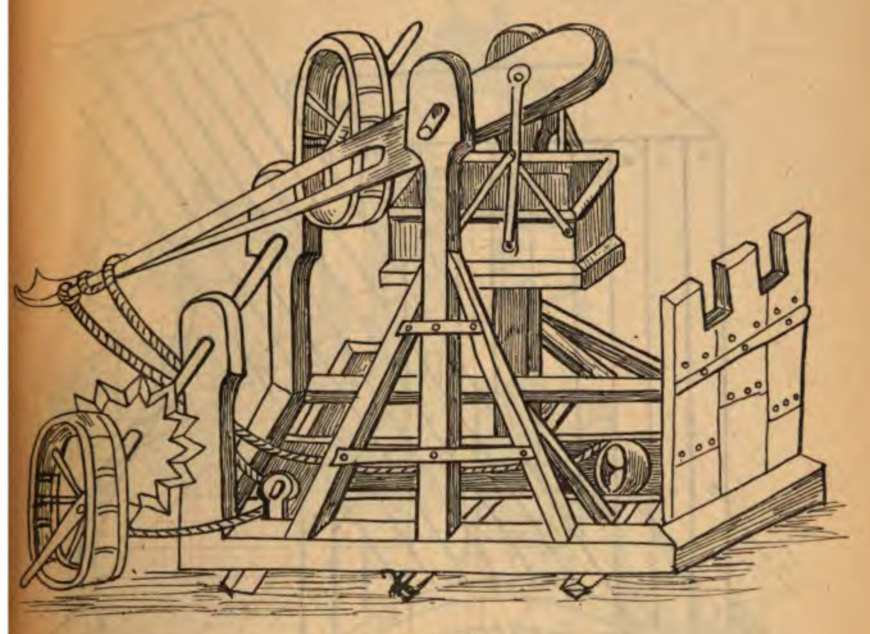
Bis binis lignis longo junctisque curvatis
Hoc munimentum preceps meniis supposifur eque
In accessu stricto multos laniabit adversos
Si sit ferramentum undiquas bene confabricatum.

Fig. 39 (f. 46 v.). — *Cattus; (coclear) bascule avec belier.*



Elle soulève des hommes armés au-dessus de la muraille (portion non figurée); au-dessous, un grand abri protège d'autres hommes qui mettent en mouvement un bélier.

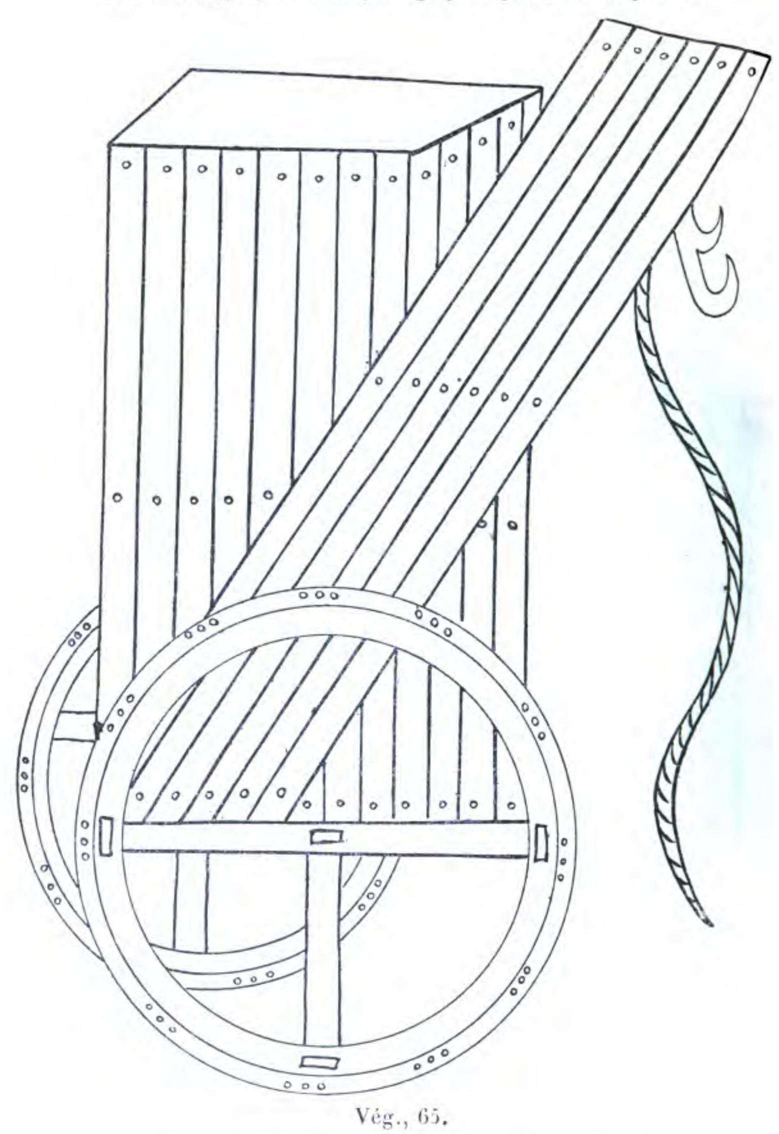
FIG. 40 (f. 48 r.). — *Grand trébuchet à contrepoids et roues.*



Analogue à fol. 30 r.

Hec est blida grandis qua castra cuncta vincantur
Nam lapides proicit turres et menias scindit
Opida castella urbes resecat civitates.

Fig. 41 (f. 49 r.). — *Pont protégé pour franchir les fossés.*



Vég., 65.

Orcus altitudo pons est qui pertransit aquas.

FIG. 42 (f. 50 r.). — *Pont-levis abaissé de force.*



Fig. 43 (f. 51 r.). — *Crocs protégés* (*aspis*), *Fourche* (*longifer*), etc.

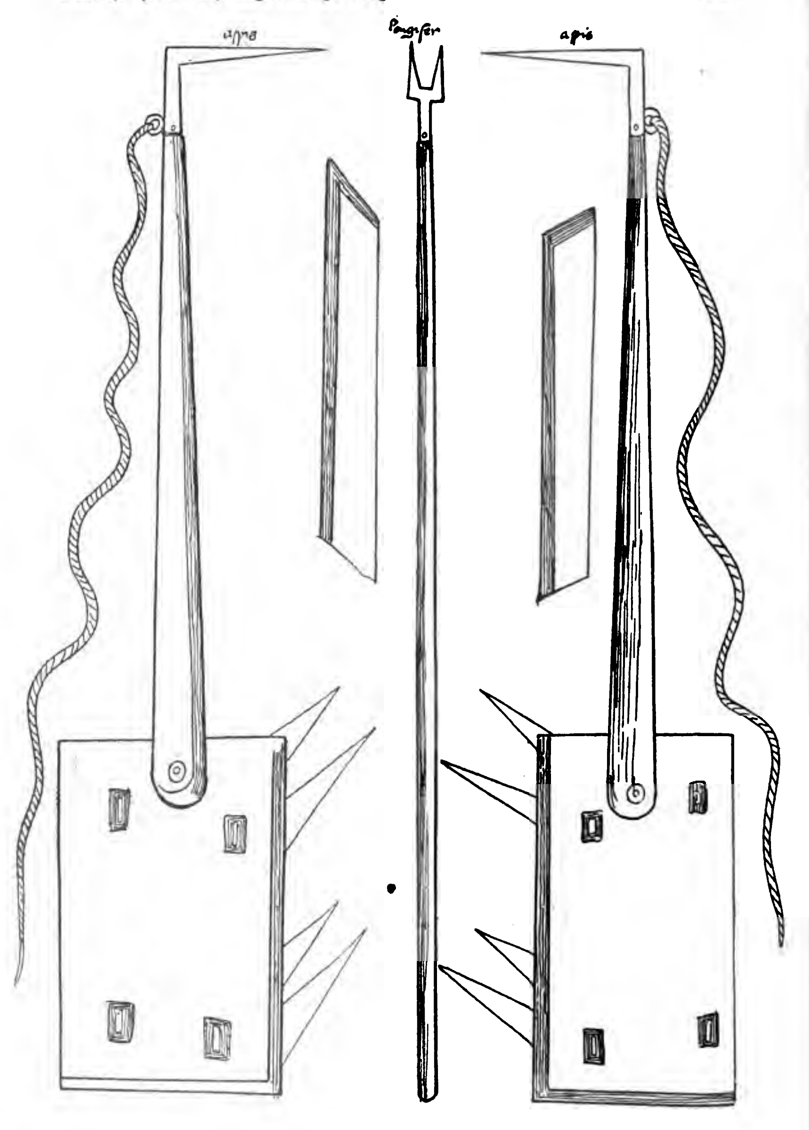
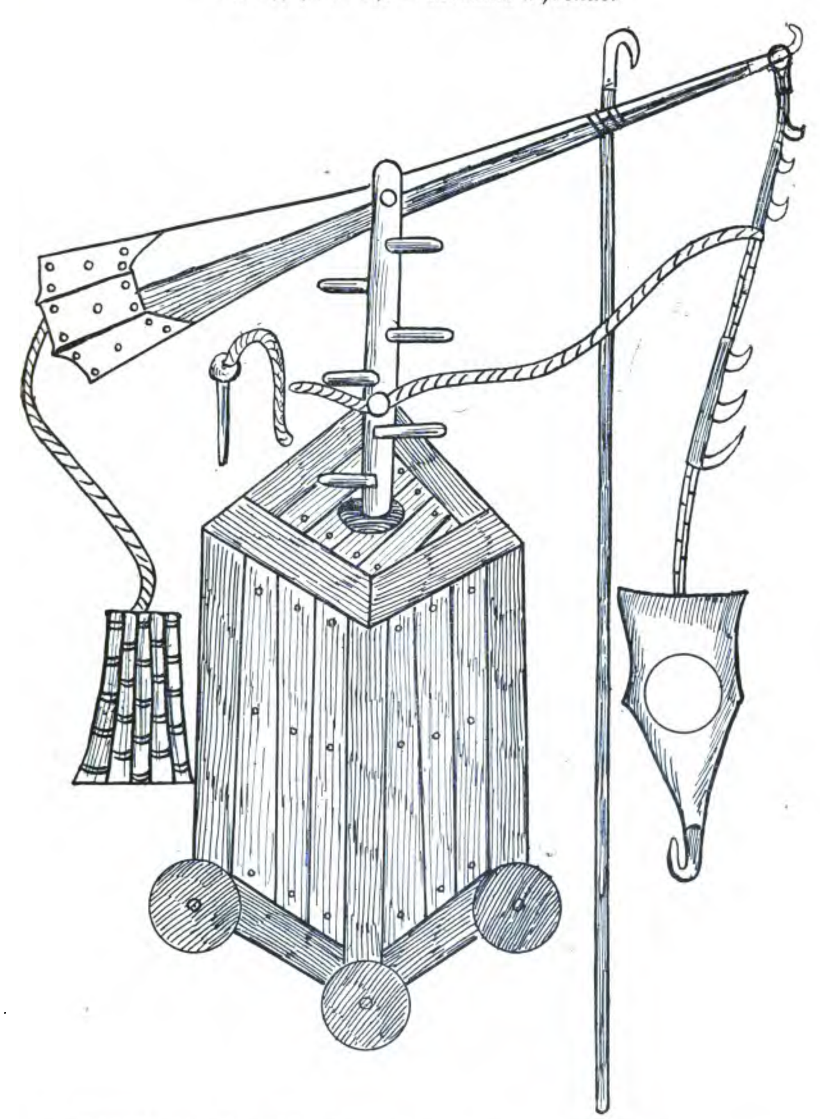


FIG. 44 (f. 51 v.). — *Machine à fronde.*



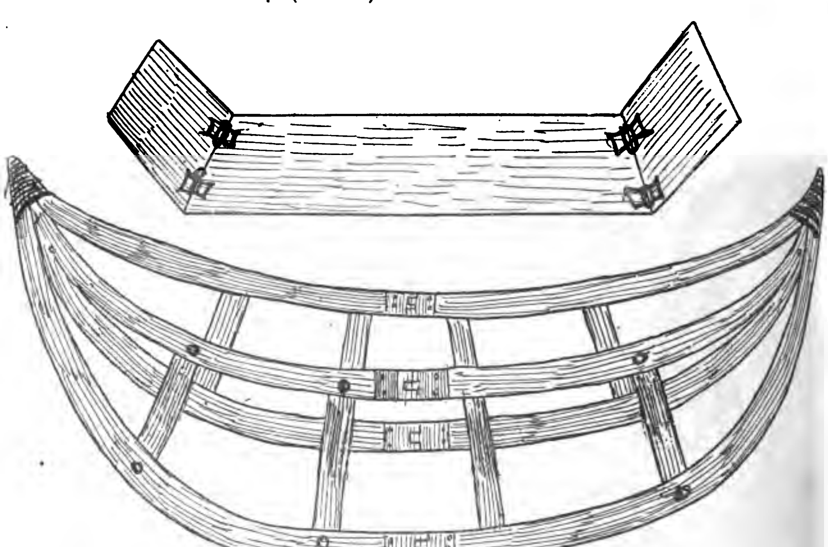
Pour lancer du sable dans un sac (*sportula*), ou des pierres dans une poche (*capsa*).

CHAPITRE III. — Engins et machines aquatiques.

Capitulum tertium in quo ponuntur pontes navales et instrumenta per que fossata cuncta domos et castra evacuantur necnon et alia ingenia per que homines secure possunt transire quaslibet aquas et queque stagnalia.

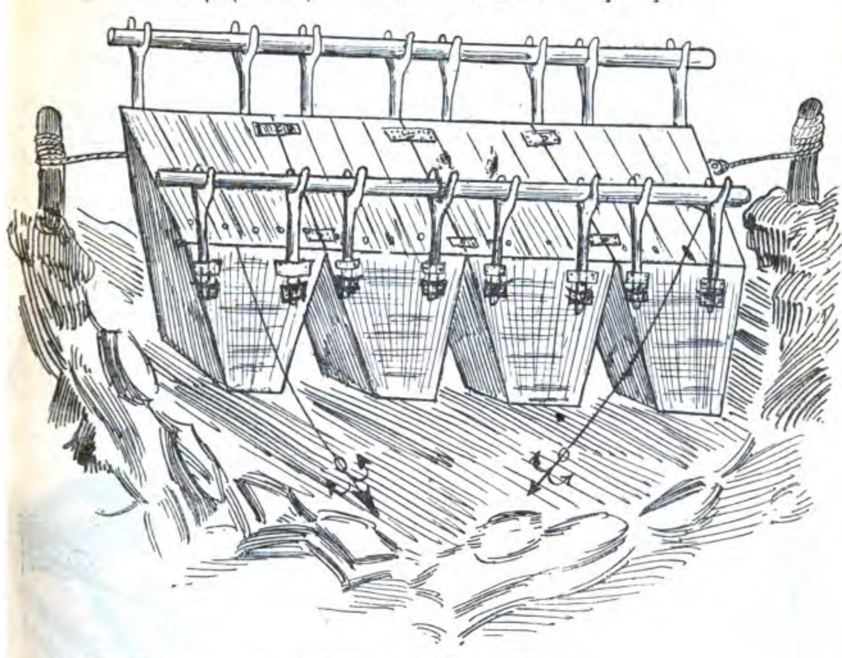
Ponts de bateaux, passages d'eau, bateau à roues, ceintures de natation, pompes, plongeurs, patins, hameçons.

Fig. 45 (f. 52 v.). — *Carcasse d'un navire.*



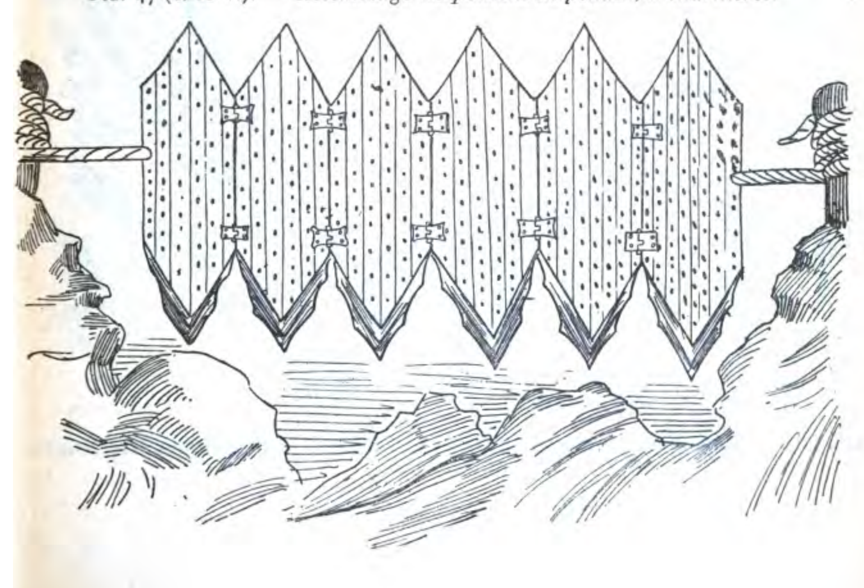
f. 52. — L'ange Salaciel verse l'eau des deux mains.

Fig. 46 (f. 53 r.). — *Pontons assemblés, avec parapets.*



tirés par un câble et amarrés par des ancres.

Fig. 47 (f. 53 v.). — *Assemblage de pontons suspendus, à charnières.*



Comparer VI. p. 311. (Vu à l'envers.)

Dans Guido da Vigevano, on voit également : un pont sur chevalets, fol. 48 r.;

Un autre pont flottant soutenu par des barils vides, fol. 49 r.;

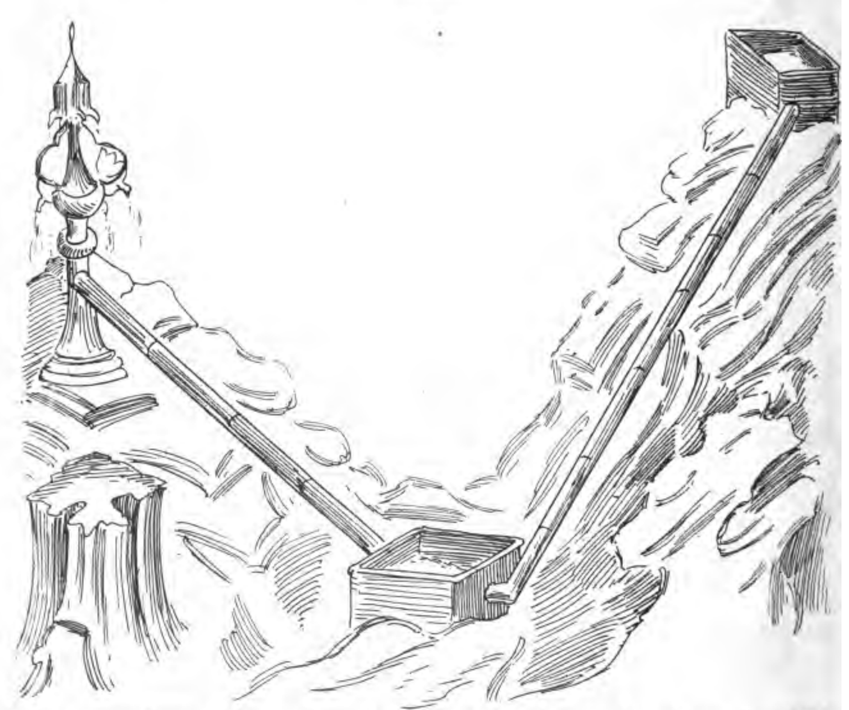
Et un troisième pont, porté sur rouleaux, pour le passage de la cavalerie, fol. 49 r.

Mais les modèles sont différents.

Un pont supporté par des outres (Balawat) figure sur les bas-reliefs assyriens du Musée britannique.

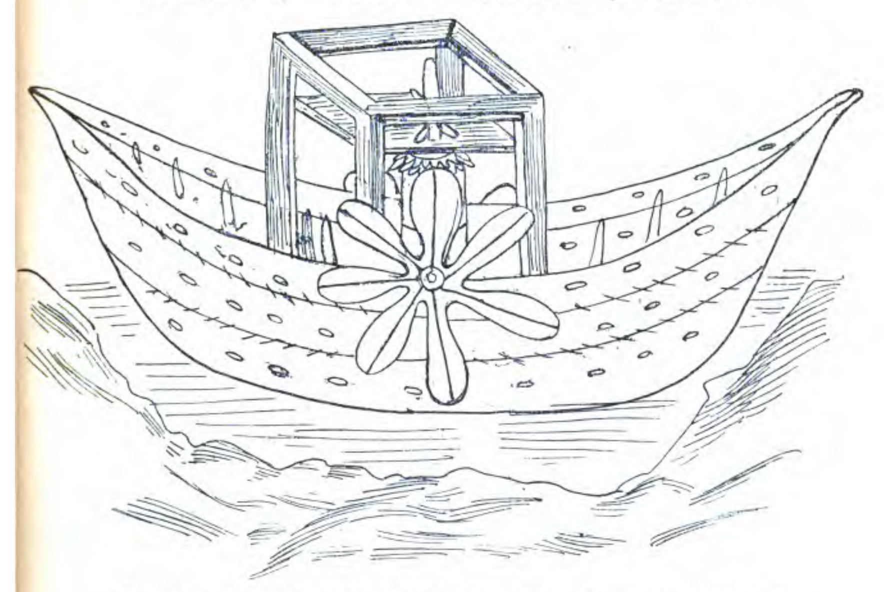
Le traité de *De rebus bellicis* (Ms 9661 de Paris) décrit un pont sur outres analogue, sous le nom d'*ascogrefus* (fol. 60), fixé par des cordes aux deux rives.

Fig. 48 (f. 54 r.). — *Siphon pour traverser une vallée, avec château d'eau.*



La figure est imparfaite, car l'eau du réservoir inférieur ne devrait pas être visible.

Fig. 49 (f. 54 v.). — *Navire à roues, avec tourniquet intérieur.*



Ce navire remonte l'eau par l'action même du courant, avec le concours d'hommes placés à l'intérieur qui font tourner les roues.

Navis ista versus aquam citissime currit.

Voir le Ms. Munich 194, et le Ms. de Paris 7239, avec figure assez dissemblable;
(*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXIV, p. 456 et 517).
Voir aussi VI, p. 314.

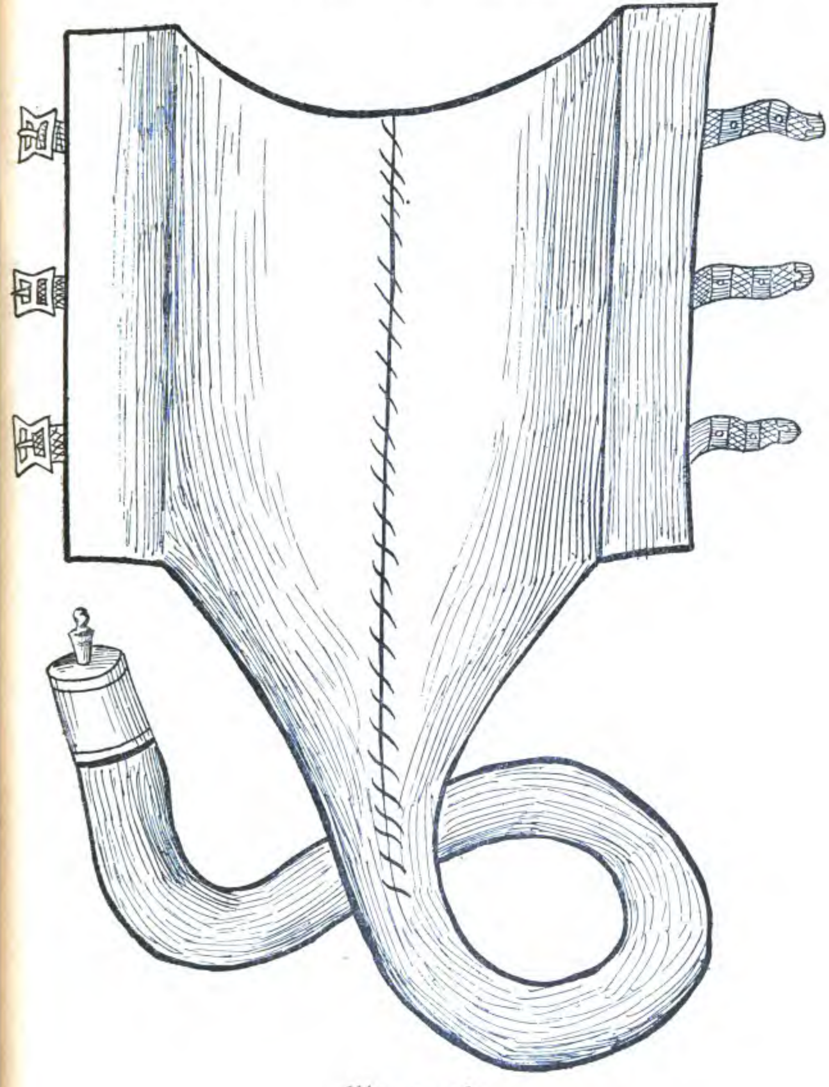
Dans le Ms. 9661 Paris, f. 61 r., Traité *De rebus bellicis,* on voit une *liburna* (navire), mue par des roues à palettes, que font tourner des manèges de bœufs. Cette figure est du xve siècle. Mais la description du texte est ancienne et nette. On aurait donc connu à l'époque de Théodose, et sans doute auparavant, l'invention des bateaux à roues. Voici ce texte :

Liburna navalibus idonea bellis, quam pro magnitudine sui virorum exerceri manibus quodam modo imbecillitas humana prohibebat, quocunque utilitas vocet ad facilitatem

cursus, ingenii opera submissa animalium virtus impellit. In cujus alveo vel capacitate bini boves, machinis adjuvati, adherentes rotas navis lateribus volvunt; quarum supra ambitum vel rotunditatem extantes radii currentibus iisdem rotis in modum remorum aquam conatibus eli dentes, miro quodam artis effectu, operantur impetu parturiente discursum. Hæc eadem tamen liburna, pro mole sui proque machinis in semet operantibus, tanto virium fremitu pugnam capescit, ut omnes adversarias liburnas cominus venientes facili atritu comminuat.

« Liburne destinée aux guerres navales. En raison de sa grandeur, les hommes n'auraient pas la force de la diriger là où il serait nécessaire. Mais elle est poussée par la force des animaux avec le concours de machines. Dans son intérieur des couples de bœufs attelés à des machines font tourner les roues attachées aux flancs du navire, roues dont la circonférence est pourvue de palettes, placées à l'extrémité des rayons, et agissant à la façon de rames pour presser l'eau et produire par leur impulsion la course du vaisseau. Cette liburne, en raison de sa masse et du travail intérieur de ses machines, entre en bataille avec une telle violence qu'elle détruit aisément par son choc toutes les liburnes qui lui sont opposées. »

Fig. 50 (f. 55 r.). — *Appareil de natation. Outre gonflee d'air.*



Vég., p. 176.

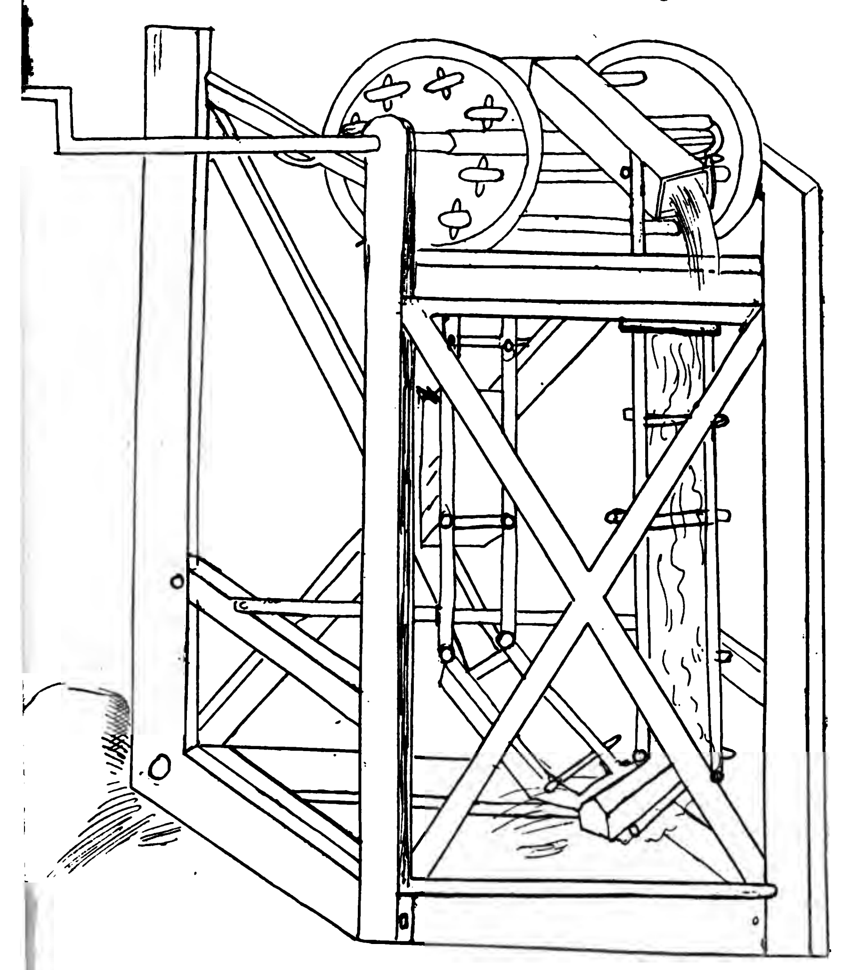
Vl., p. 318, autre forme.
Guerriers assyriens portés sur outres, dans Layard, *Ninive*, pl. 41.

Fig. 51 (f. 55 v). — *Passage de chevaux.*



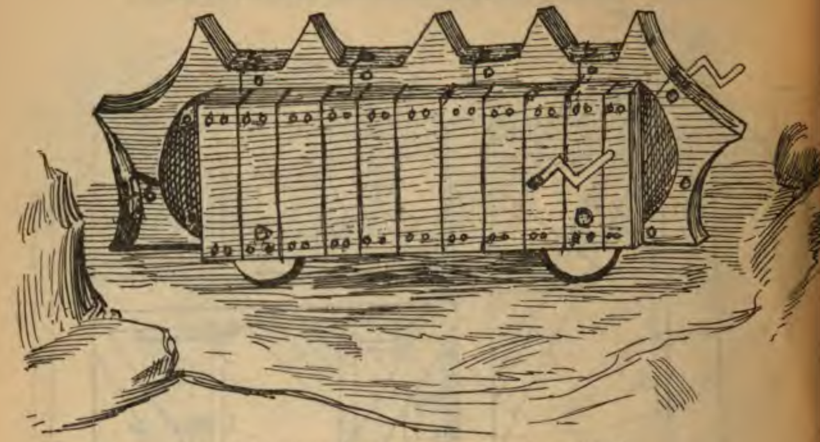
Ils sont soutenus par leurs licous, qui glissent sur un câble tendu en travers de la rivière.

FIG. 52 (f. 56 v.). — *Roue d'épuisement avec chapelet de godets.*



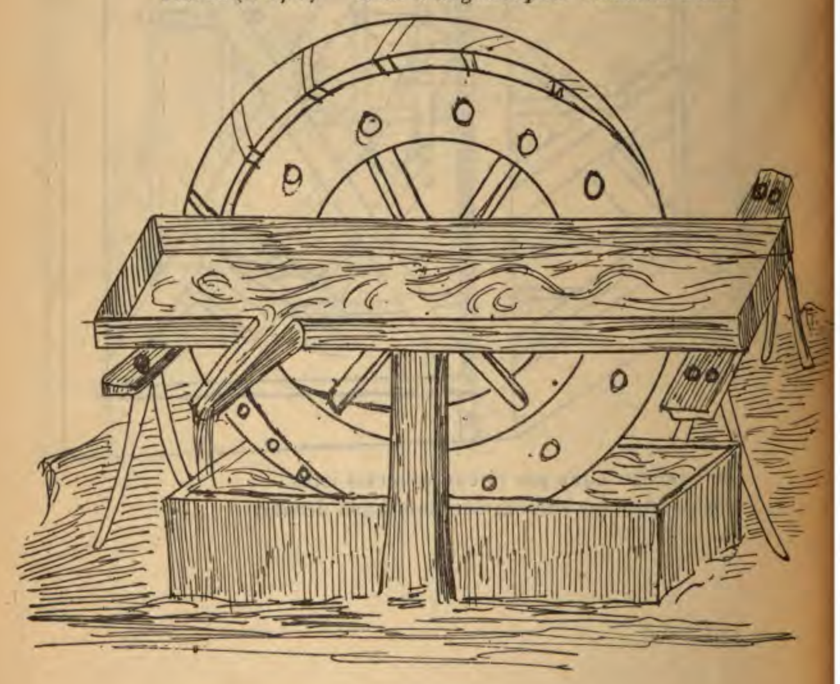
Sic hauritur aqua per circonferencias istas
Hos per tractus sursum deorsum aqua decurrit.

FIG. 53 (f. 57 r). — *Machine d'épuisement roulante.*



Extrahitur quevisa qua per ingenium istud.

FIG. 54 (f. 57 v). — *Roue à augettes pour remonter l'eau.*



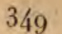
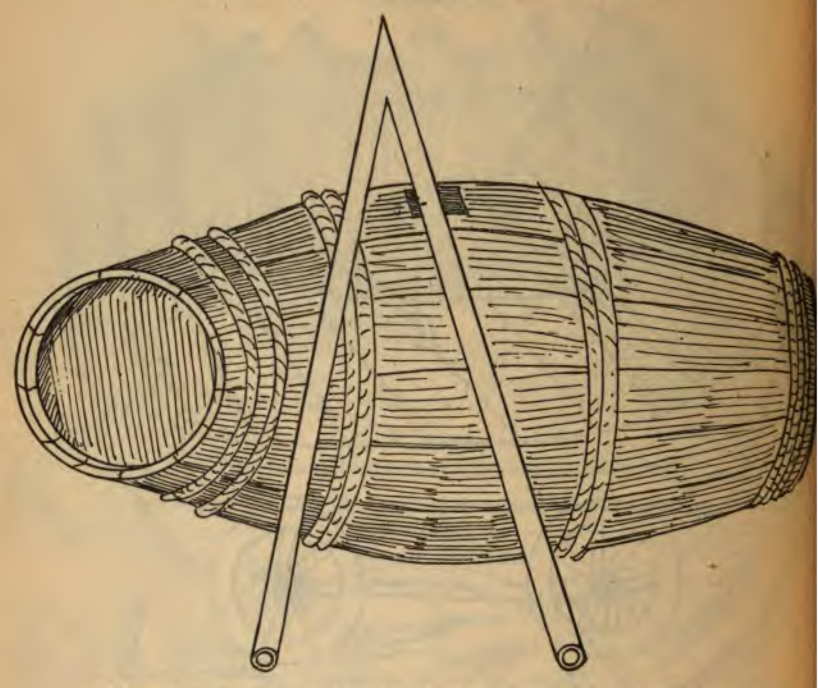


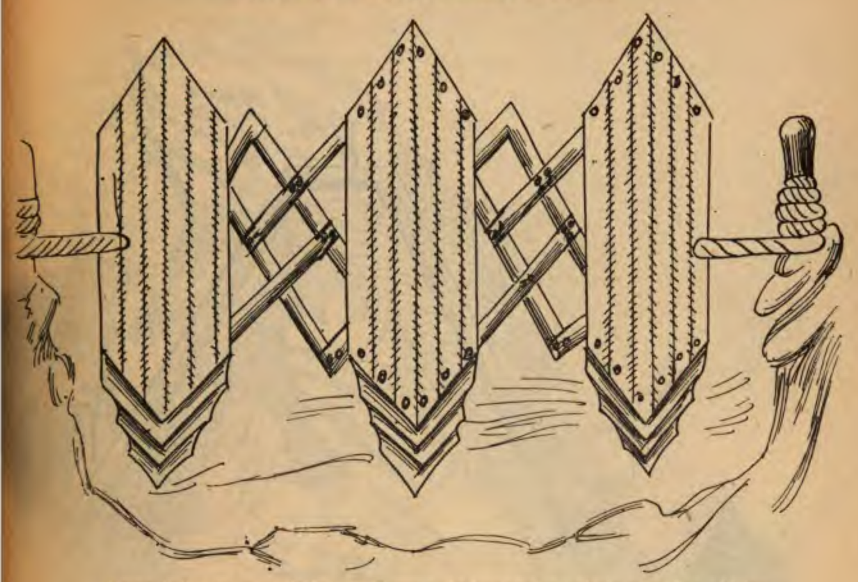
Fig. 55 (f. 59 r). — *Pont flottant et roulant dont les extrémités se rabattent.*

Fig. 56 (f. 59 v). — *Siphon pour vider un tonneau.*



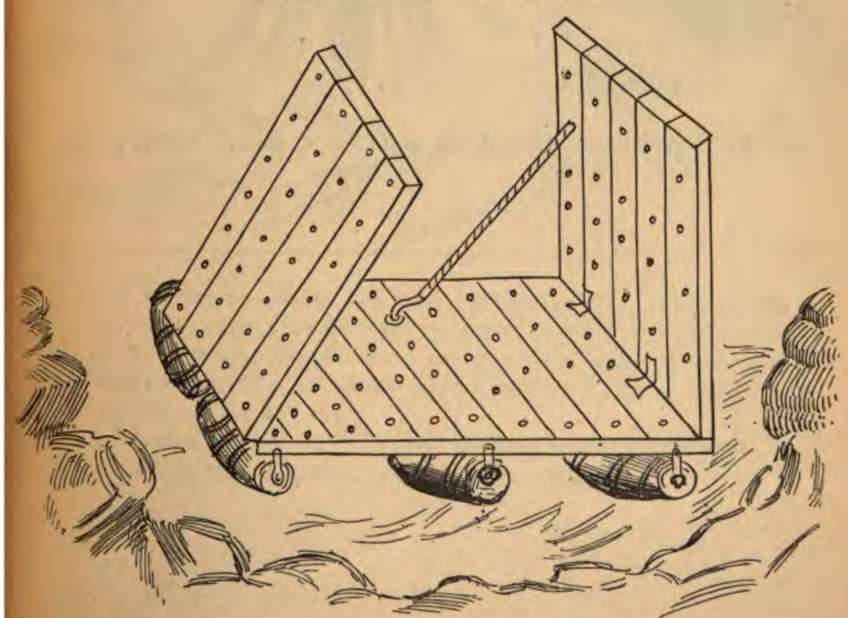
Dans Wilkinson, on trouve l'image d'un siphon égyptien employé à un usage analogue (t. II, p. 314).

FIG. 57 (f. 60 r.). — *Pontons articulés.*



Avec jointures mobiles en forme de losanges; tirés par des câbles fixés aux deux rives.

FIG. 58 (f. 61 r.). — *Pont-radeau.*



Porté sur des tonneaux vides, avec extrémités rabattables.

Fig. 59 (f. 61 v.). — *Siphon passant sur une montagne.*



Cf. Ms. 7239 de Paris, *Ann. de Ch. et de Ph.*, 6e série, t. XXIV, p. 511.

Fig. 60 (f. 62 r.). — *Deux plongeurs sous l'eau, avec capuchon sur la tête.*



L'un respire à l'aide d'un tube ajusté à une vessie; l'autre porte un casque, avec yeux de verre et éponge intérieure; il est pourvu d'une armature métallique, à casaque close fixée à la ceinture. Aucun appareil n'est signalé pour alimenter d'air ces plongeurs par la surface de l'eau.

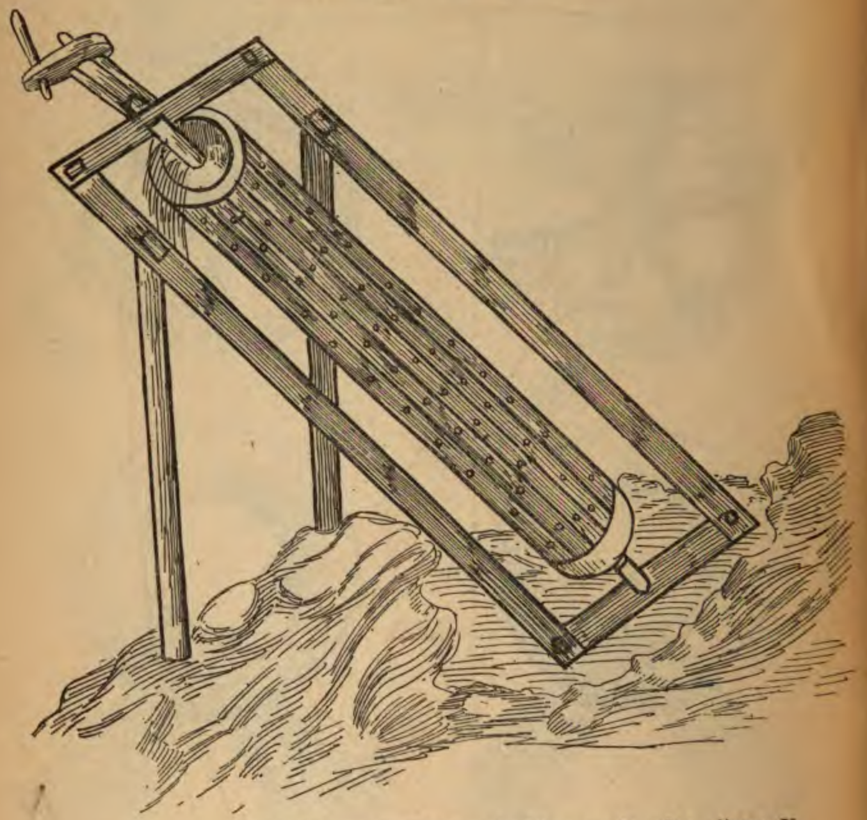
Végèce, p. 106, 107, reproduit les deux figures séparément.

Voir aussi Ms. Munich, Annales 6, XXIV, 561. Mais, dans ce dernier manuscrit, le plongeur puise l'air à la surface de l'eau par des tubes et il est pourvu d'une armature complète et détaillée de scaphandrier.

Vég., p. 180, figure aussi un plongeur alimenté d'air, par un tube qui remonte à la surface de l'eau.

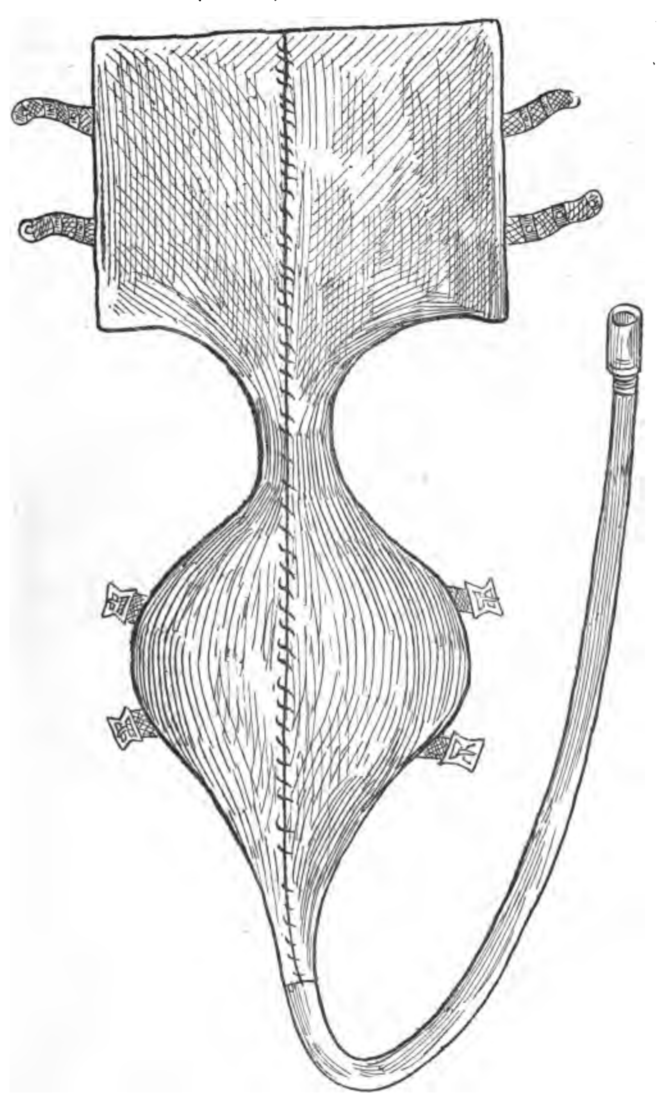
Cette invention semble donc avoir été faite dans le cours du xv[e] siècle, d'après la comparaison des figures précédentes et de leurs dates.

Fig. 62 (f. 63 r.). — *Vis d'Archimède.*



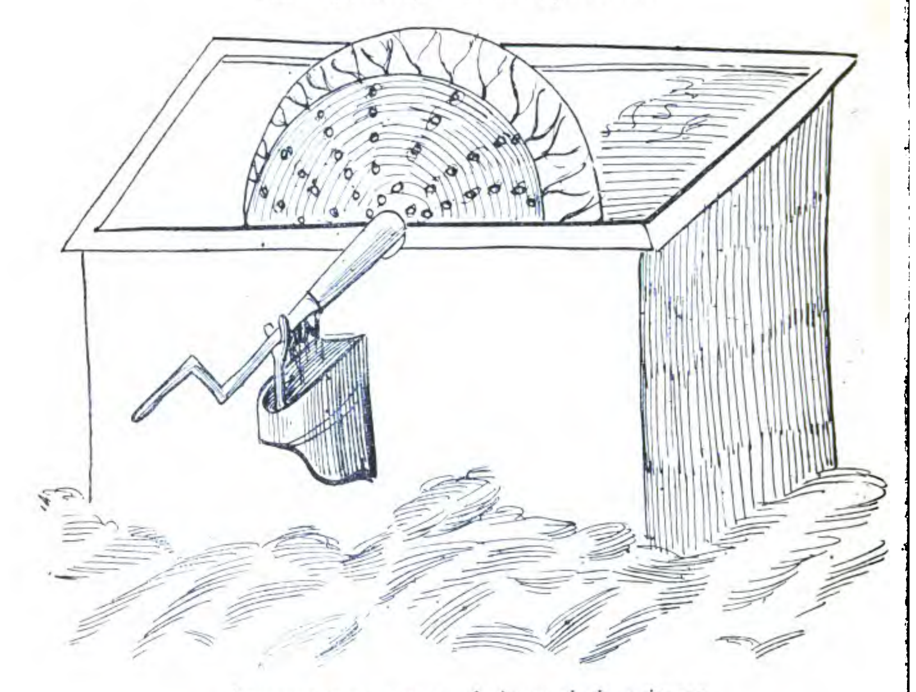
Vég., p. 108. Voir aussi l'édition de Vitruve de 1511, livre X (Venise), où se trouve une vis semblable, et divers appareils d'épuisement et figures analogues; ces figures ayant été complètement modernisées dans la plupart des éditions subséquentes du même auteur.

FIG. 63 (f. 63 v.). — *Ceinture de natation.*



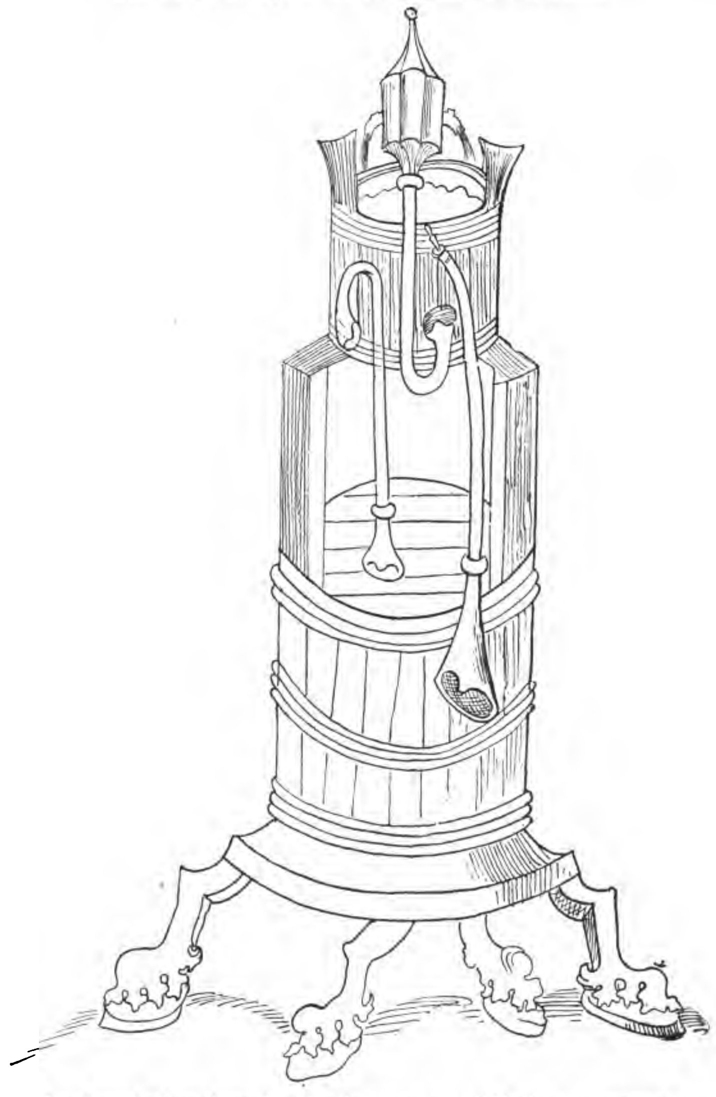
Analogue au f. 55 r. avec variante en deux parties.
Vég., p. 177.

Fig. 64 (f. 64 r.). — *Roue à épuisement.*



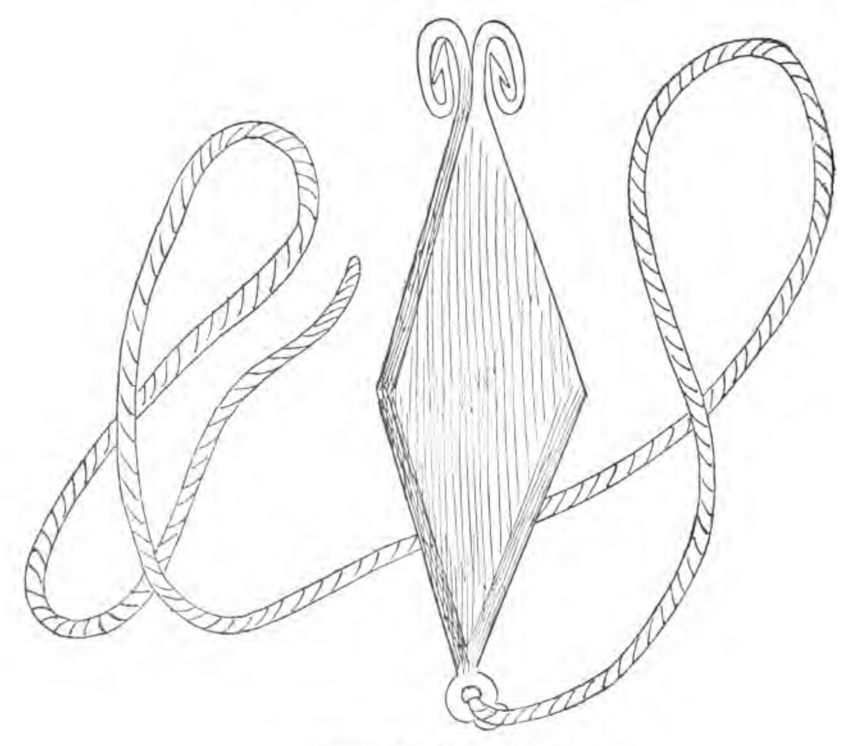
Aquam tenens capsa vel rivum si vis primare
Verte reverte meat effluit albea transcurrit
Rotula bipartita sit juncta quod recipit dat.

FIG. 65 (f. 64 v.). — *Sorte de fontaine de Héron.*



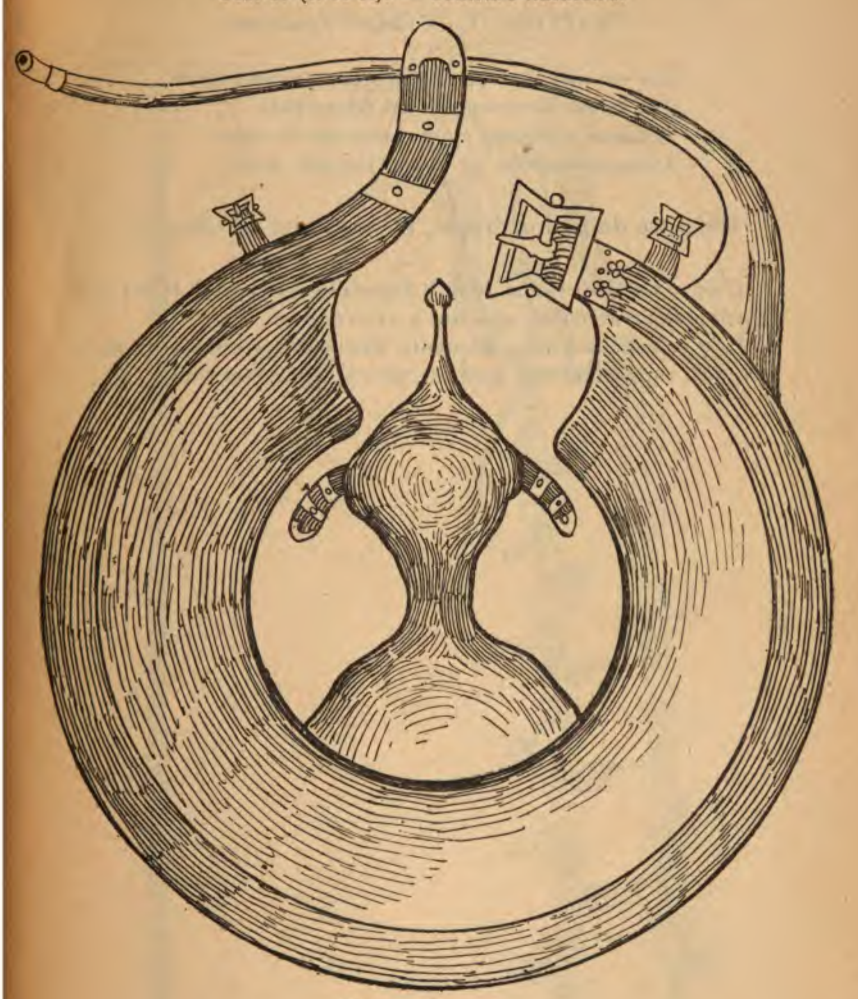
La description donnée dans le texte est difficile à comprendre. On lit sur la même page une recette pour empêcher la congélation d'un étang ou d'une pièce d'eau (*albea*), en répandant de l'huile à sa surface.

FIG. 66 (. 65 v.). — *Système d'hameçons.*



Reproduit, Vég., p. 178.

Fig. 67 (f. 66 r.). — *Ceinture natatoire.*



Végèce, p. 181.

CHAPITRE IV. — Engins d'escalade.

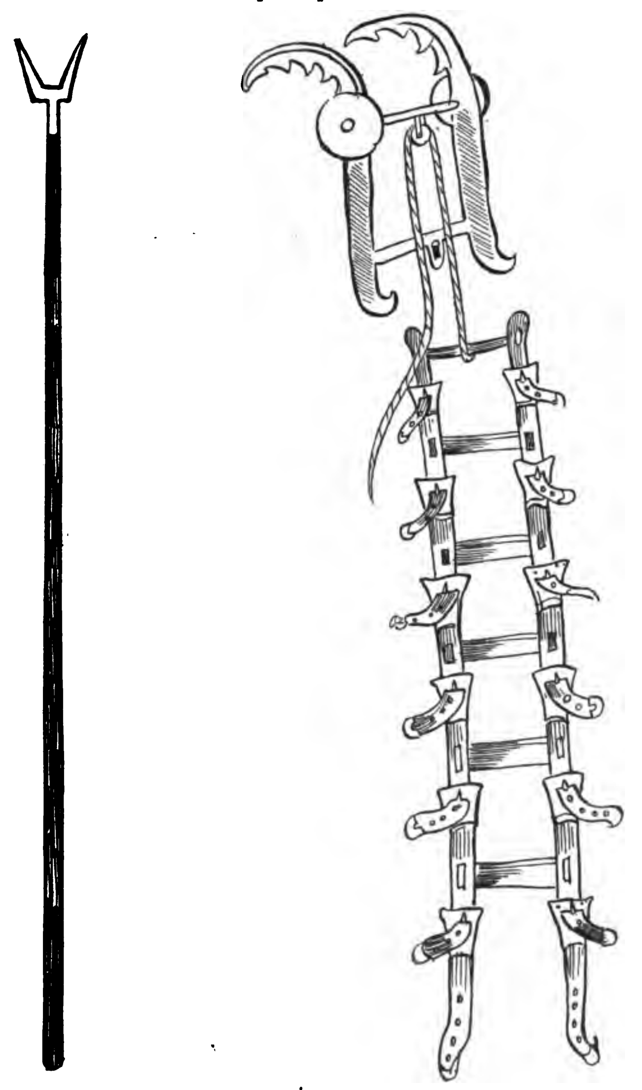
Hoc est tibi quartum capitulum rememorandum
Quo turres altas scandes ad sidera cœli
Tempore nocturno muros ascendes et castra
Adversantum tibi, sic vinces ingenio claro.

Chapitre de poliorcétique, faisant suite au Chap. II.

f. 67 r. Escalade d'une tour à l'aide des échelons fixés sur une corde unique déroulée, attachée à une fenêtre.

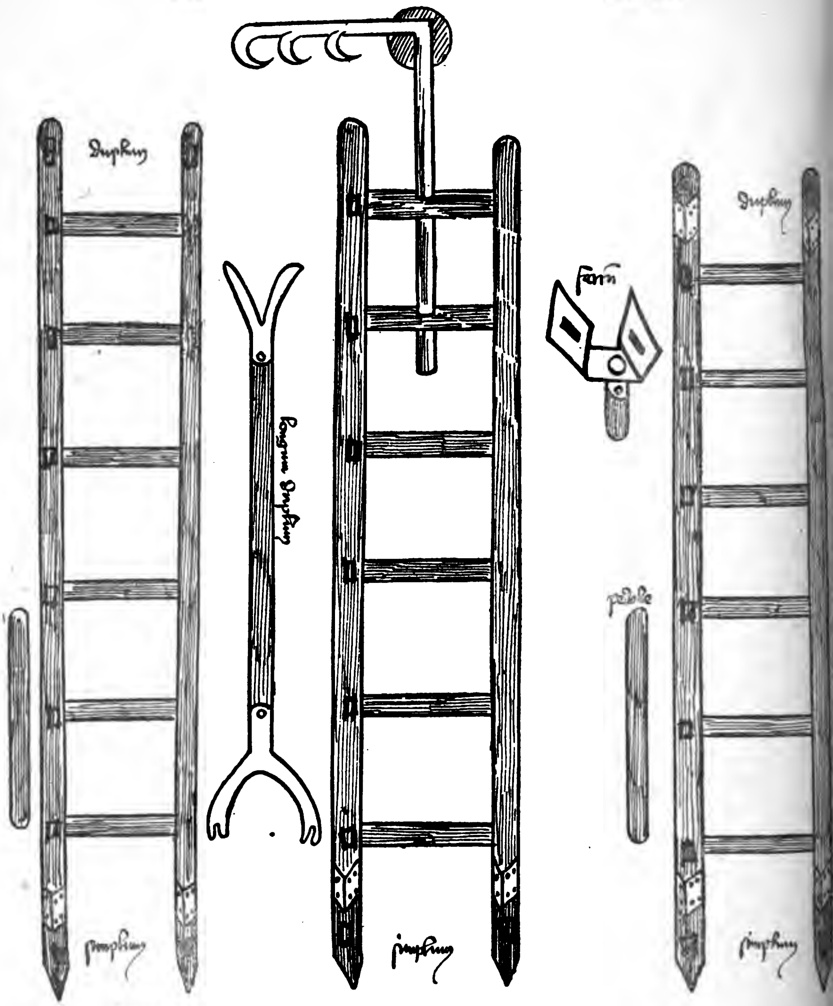
f. 67 v. Échelle à deux montants, fixée à des crochets accrochés au mur, supportant une corde servant à hisser l'échelle.

FIG. 68 (f. 68 r.). — *Échelle, avec jonctions d'échelons et appuis du pied spéciaux.*



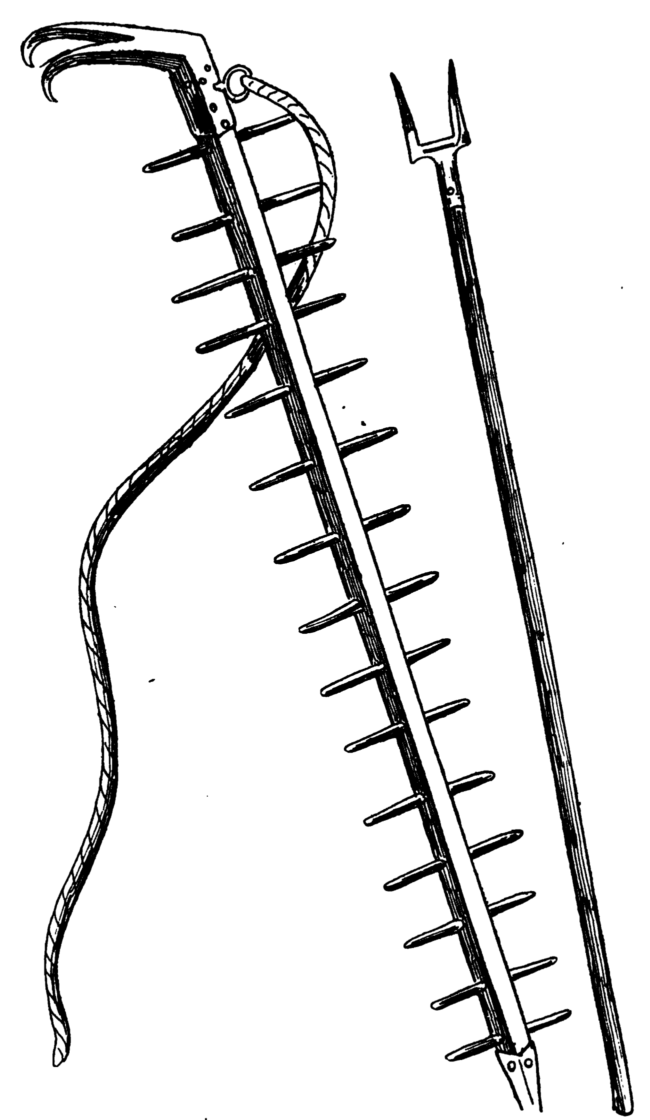
Vég., p. 160.

Fig. 69 (f. 69 r.). — *Assemblages d'échelle double.*



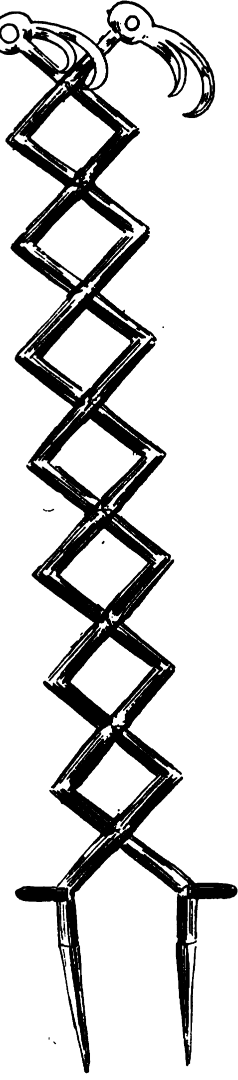
Avec accessoires et appendices divers.

FIG. 70 (f. 70 r.). — *Mât à échelons parallèles.*



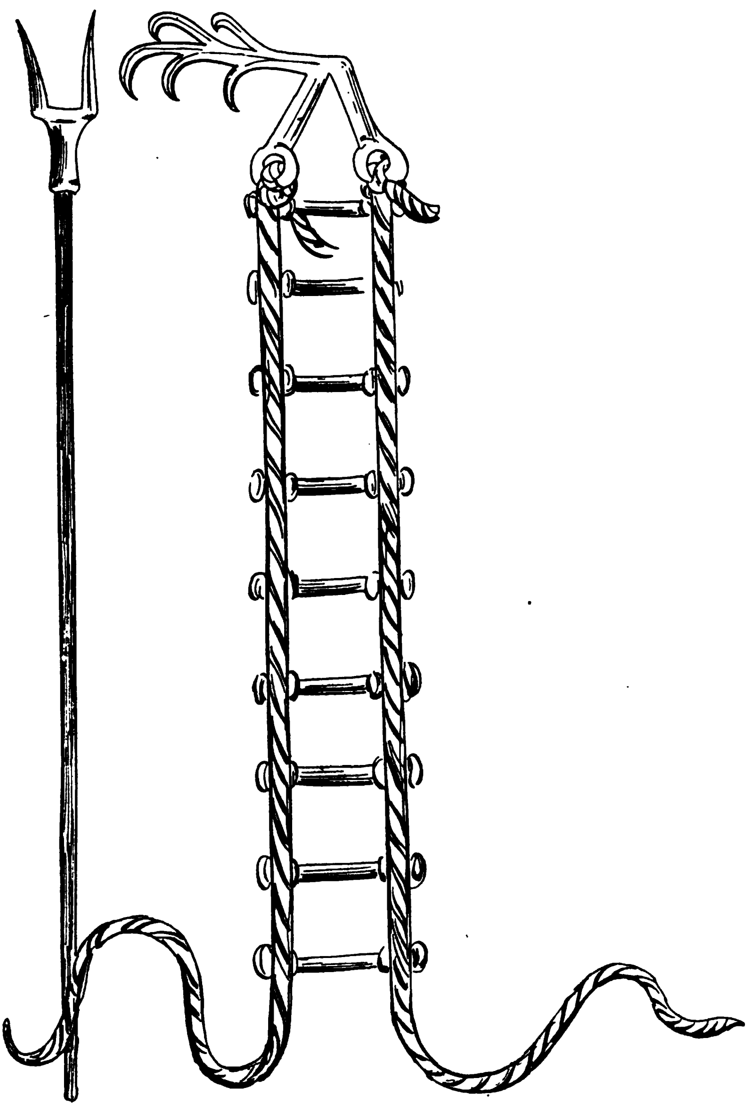
Avec crochet, corde et fourche latérale.

FIG. 71 (f. 70 v.). — *Échelle articulée en losange avec pointes en bas et crochets supérieurs,*



Hec est inventa adversis magna lamenta
Serpens quia serpit turres et ménias scindit
Nam extensus ipse graditur ab exteriori.
Comparer Vég. p. 154.

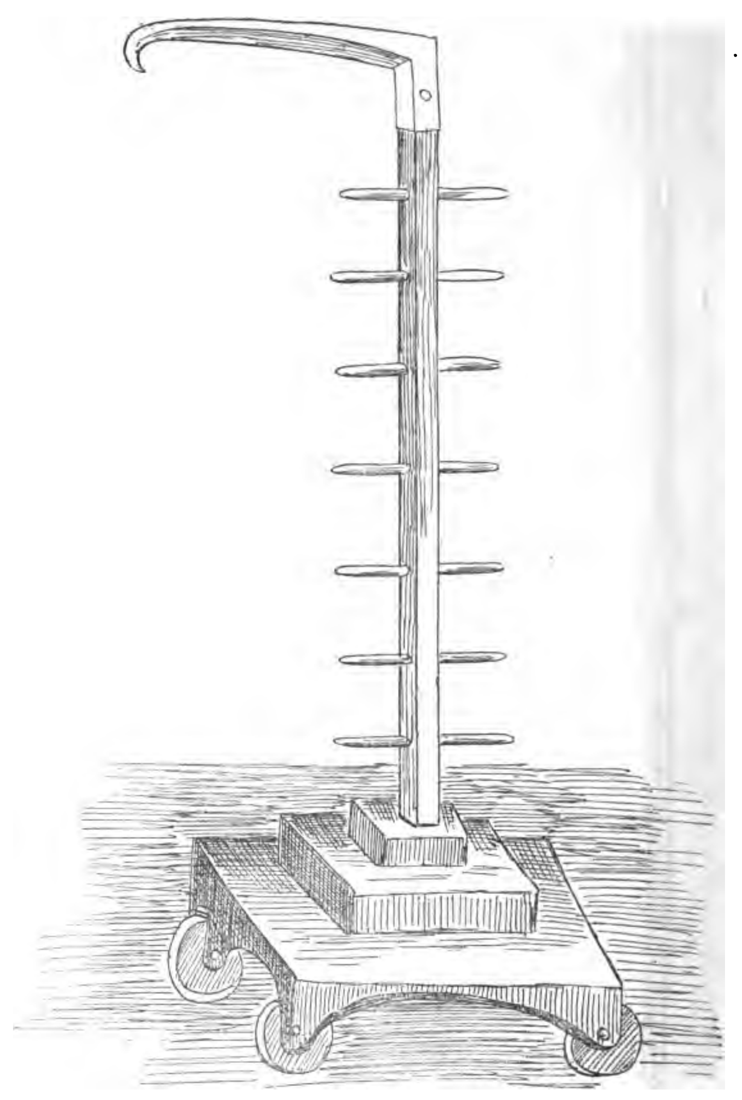
Fig. 72 (f. 71 r.). — *Échelle à deux montants, crochets et fourche pour les soulever.*



Est hoc ingenium
Scandendi funibus aptum
Cum longa phalanga assecurabis id ipsum.

Comparer Vég., p. 153.

Fig. 73 (f. 71 v.). — *Mât vertical à échelons latéraux parallèles.*

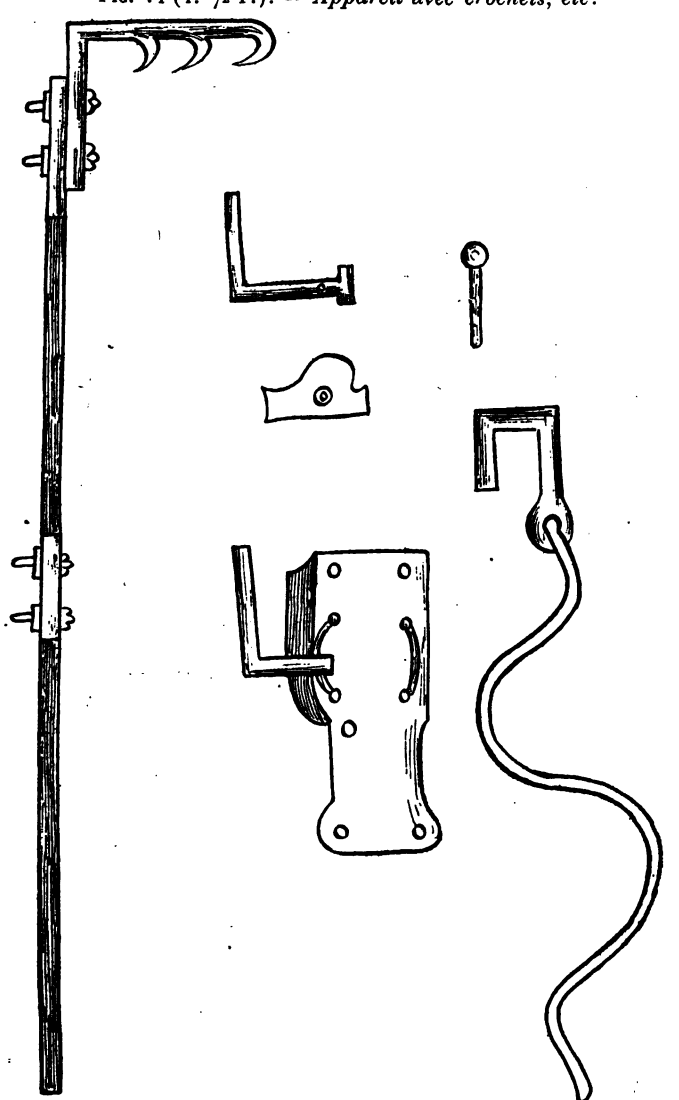


Fixé sur un pied carré, muni de quatre roues, avec marches.

Altus iste zango quadris attrahitur rotis
Murum donec capiat cum ferro superiori
Sic ascendes turres et menias scandens.

(Vég., p. 152, même mât, ressortant d'un abri.)

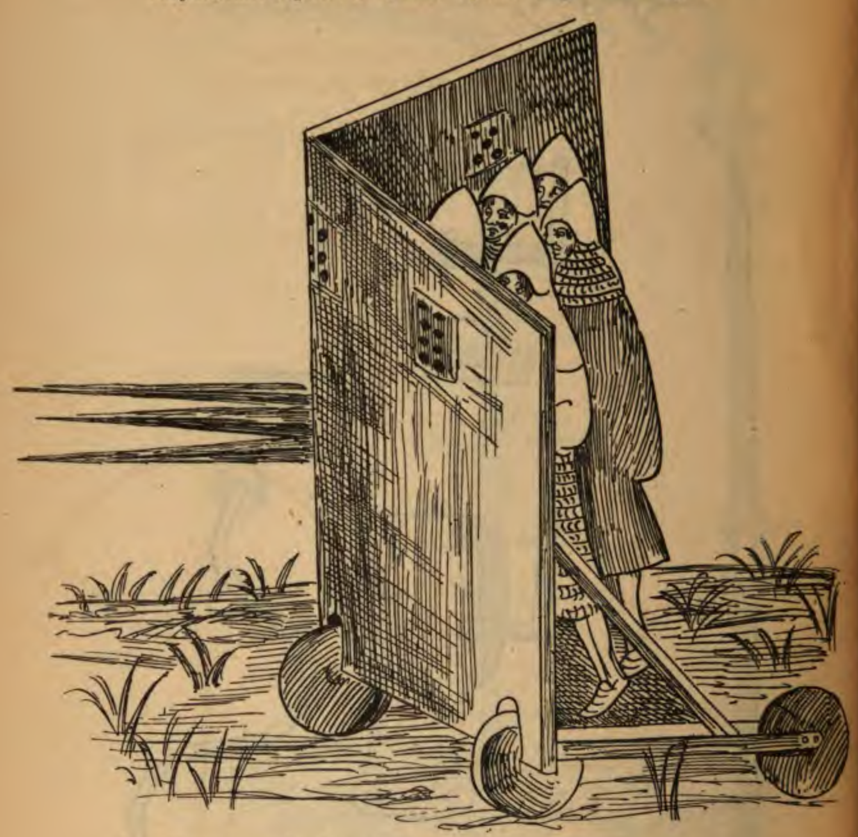
FIG. 74 (f. 72 r.). — *Appareil avec crochets, etc.*



Est ascensus iste per phalangam in veritate.
Ipse tu consideras non revelabo secretum.

La mise en œuvre est en effet difficile à deviner.

Fig. 75 (f. 73 r.). — *Abri roulant triangulaire muni de 3 piques, renfermant 5 guerriers, avec 4 fenêtres garnies de fer.*



Appelé « capre barba ».
Sic salvo corpore viricent adversa queque.

CHAPITRE V. — MACHINES DE JET ET ABRIS.

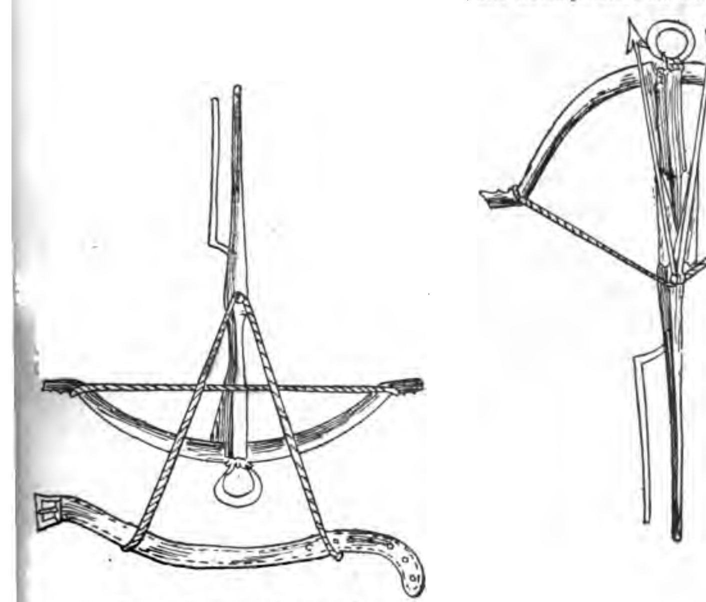
Stat balistarie artis capitulum quintum
Tractus quo diversi affluunt ingeniis claris.

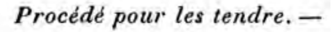
On rappellera ici les divers types de balistes et arbalètes usités à la fin du moyen âge : arbalètes à vis, à tour, à pied de biche.

La catapulte antique n'était autre chose qu'une grande arbalète.

74 r. — *Arbalète simple.*

FIG. 76 (f. 74 v.). — *Arbalètes lançant deux flèches en avant.*



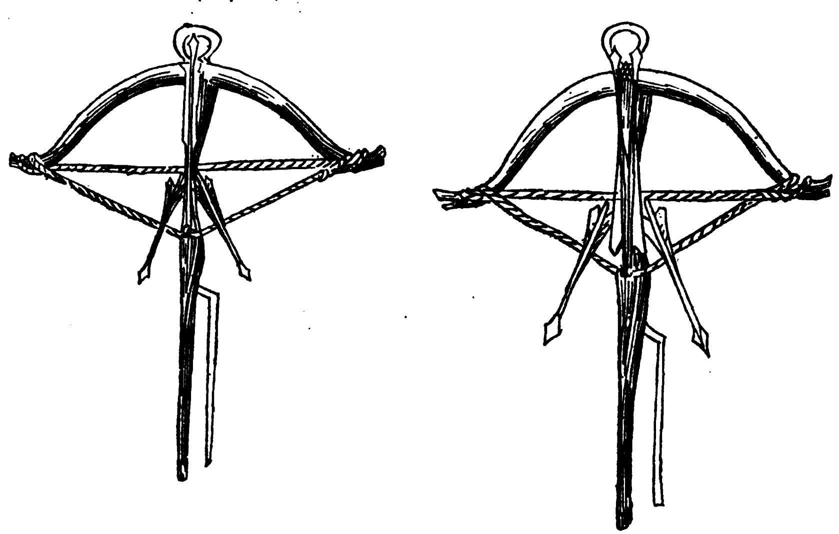


Procédé pour les tendre. —

Balistam quamque sic poteris prestigiare
Per cingulum tale hoc discas mercuriale.

Comparer Vl., p. 228.

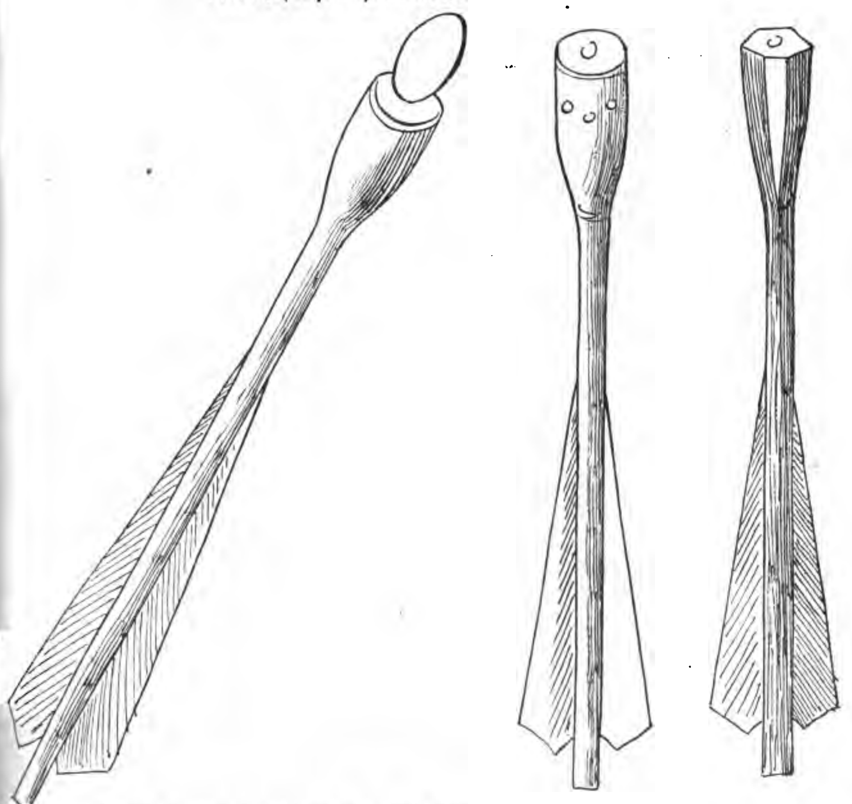
Fig. 77 (f. 75 r.). — *Arbalètes lançant des traits en arrière.*



Un en avant, deux en arrière; deux en avant, deux en arrière. Ce sont des raffinements, probablement en partie théoriques.

Corda directa vibrat primarium telum
Sed que supermissa sint retrogradat duo.
Hec directa corda vibrat primaria tela
Sed que supermissa tela retrogradat duo.

Fig. 78 (f. 75 v.). — *Flèches à tête creusée.*

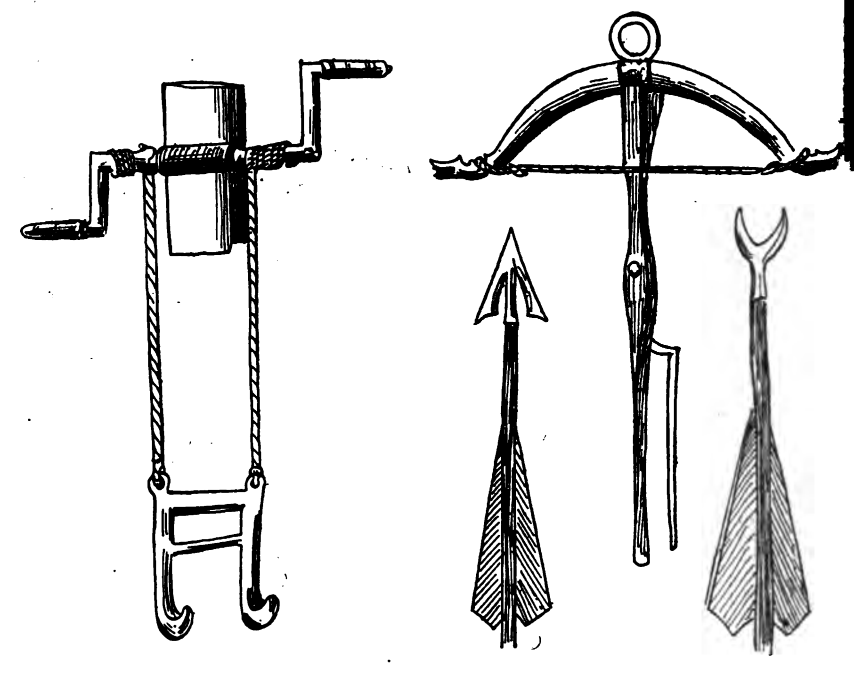


Dans la cavité (*catabulta*) de l'une on met un œuf;
Dans la cavité de l'autre, le cœur d'une chauve-souris, ce qui rend le tir infaillible :

Metam quamvis respice tanges nam hanc in instanti.

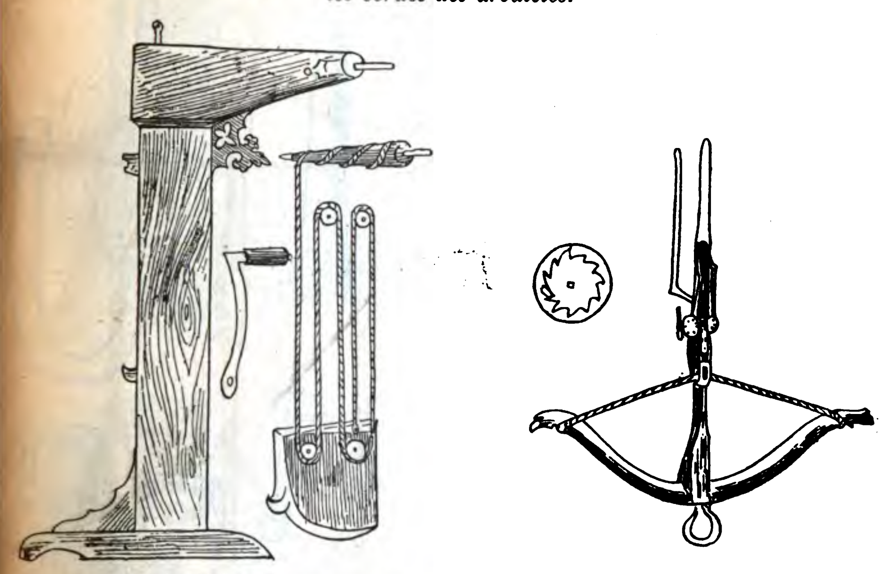
La tête de la troisième est en fer ou acier, creuse et percée de 6 ou 8 trous, destinés au passage intérieur de l'air; ce qui en diminue la résistance et assure le tir.

Fig. 79 (f. 76 r.). — A gauche : *Tourniquet enroulant une corde qui soutient un double crochet.*



A droite : *Arbalète avec flèhes,* dont l'une à pointe barbelée, l'autre à extrémité en croissant.

Fig. 80 (f. 76 v.). — A gauche : *Instrument pour tendre ou resserrer les cordes des arbalètes.*



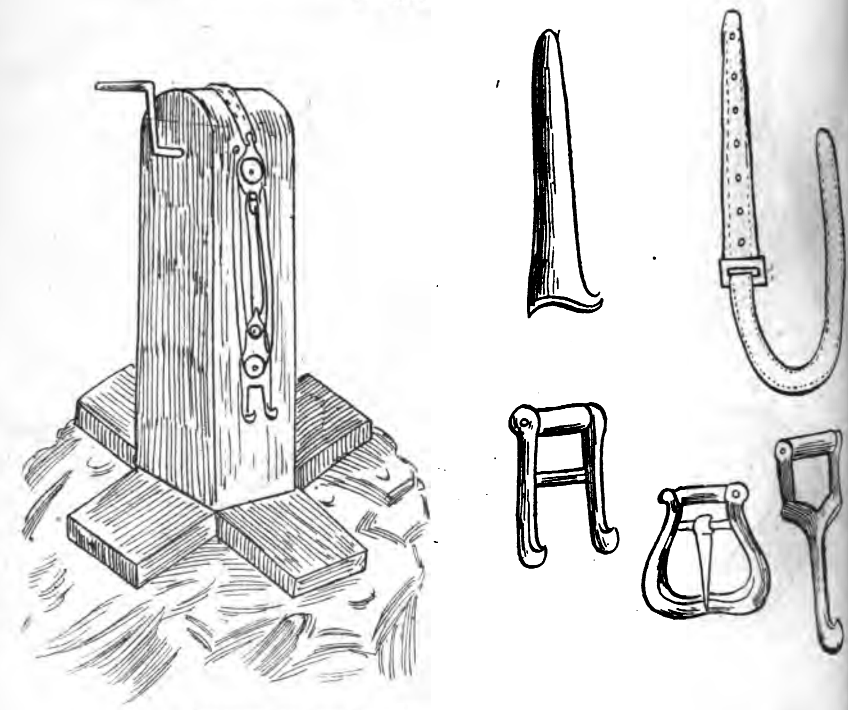
Hoc est instrumentum virgo trahendi vocatum
Hinc quo nihil melius balista sortitur hujus.

A droite : *Arbalète avec noix circulaire dentelée.*

Est hic rarus modus nempe balistam trahendi
Cum rotulis istis que verguntur cum rotulari.

Fig. 81 (f. 77 r.). — *Moufles pour tendre les arbalètes.*

1re figure à gauche.



Tractus baliste hoc ingenio pollet iste.

2e figure : partie droite.

Humerum quem vides applicabis more decenti
Inde balista minor trahetur facillime per te.

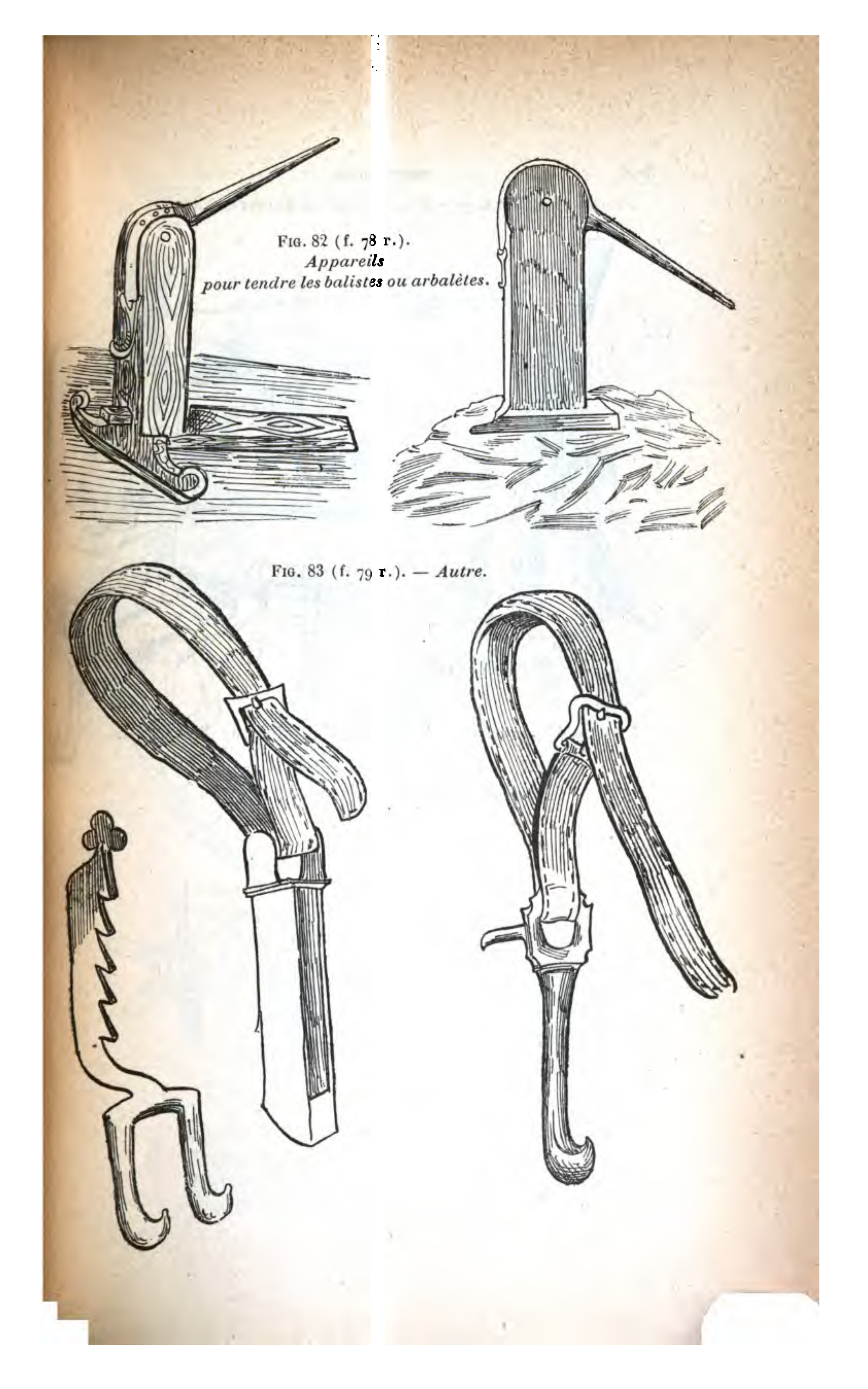
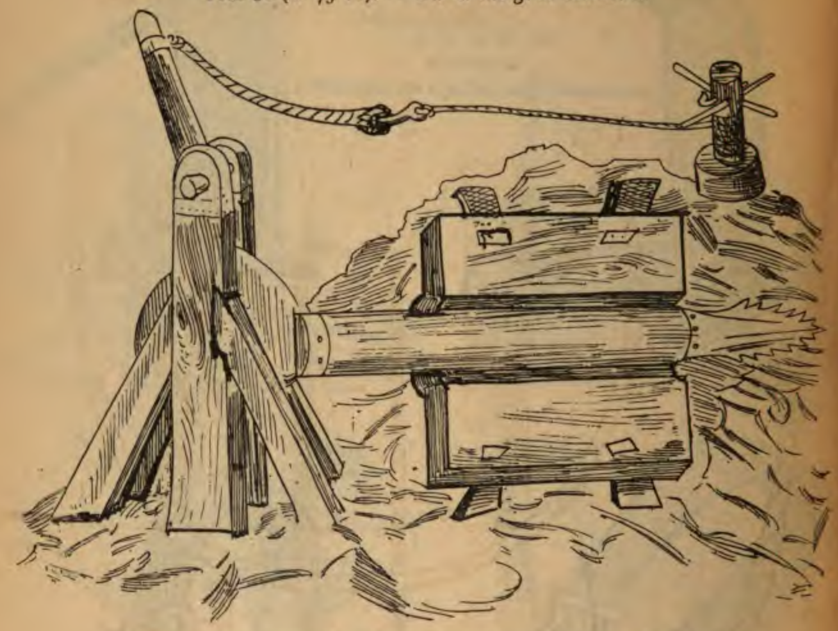


FIG. 82 (f. 78 r.).
Appareils
pour tendre les balistes ou arbalètes.

FIG. 83 (f. 79 r.). — *Autre.*

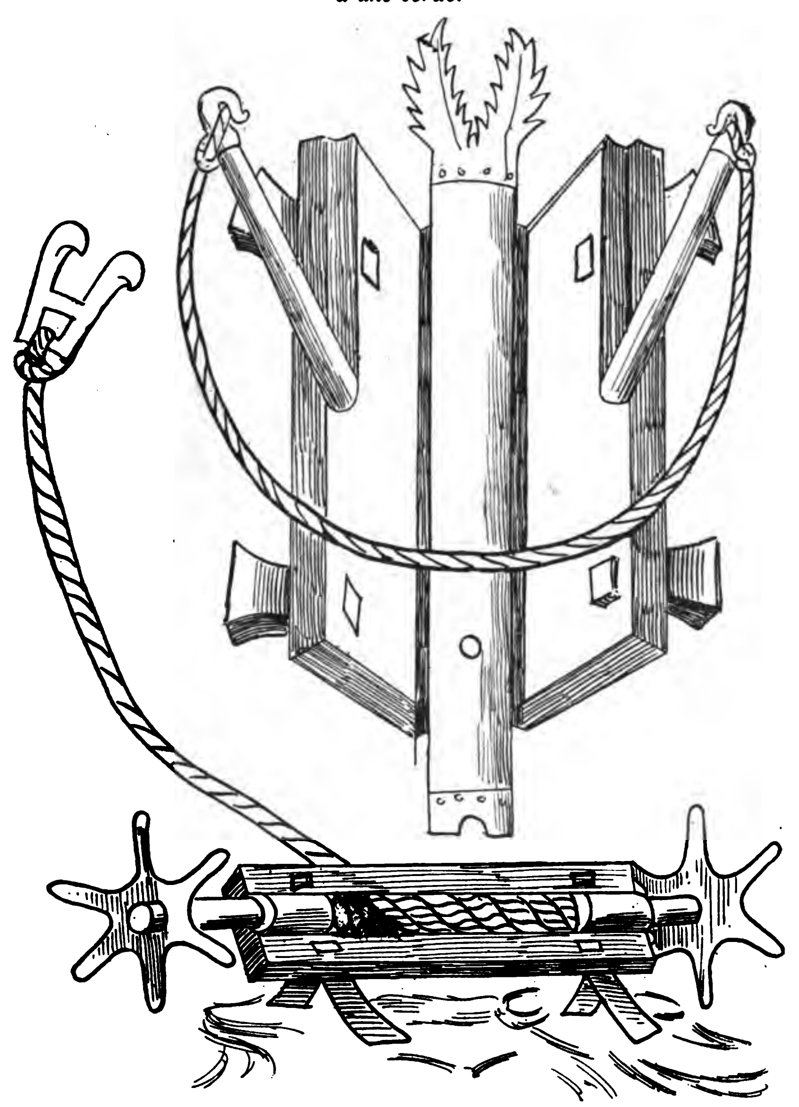
FIG. 84 (f. 79 v.). — *Tir d'un gros carreau.*



Il est guidé par un chevalet et poussé par le choc d'une masse.

Sonifer compactus tractu volubilis tactus
Evolat ab extra necem dans cuique vitali.

Fig. 85 (f. 80 v.). — *Tir d'un carreau chassé par la détente d'une corde.*



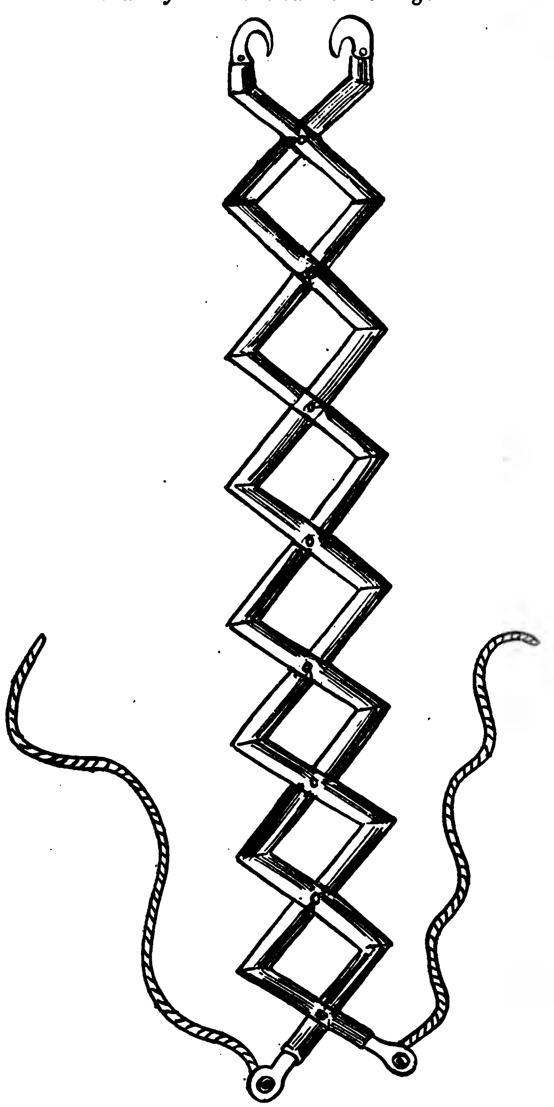
Sonifer reclusus clavo ferro missus evolat
Tractus biffurco fune intrabit sinus biffurcum
Reclusis clausuris quartam miliaris sustentat
Quo modo tangit ferit si resolutus erit.

CHAPITRE VI. — DISPOSITIONS DÉFENSIVES.

Noscas per textum istud capitulum sextum
Custodiendum castraque premuniendum.

Il y est fait mention de la bataille de Nicopolis, où Sigismond de Hongrie fut vaincu par les Turcs (28 septembre 1396).

FIG. 86 (f. 82 r.). — *Vippera : Grappin-crochets à l'extrémité d'un système articulé en losange.*



Cet appareil sert à enlever les objets saisis par les crochets. Comparer Vég., p. 161.

f. 83 v. — Appareil pour élever un homme sur une plate-forme, dirigée par deux montants et mue par le jeu de moulins à vent : dessin à demi effacé reproduit plus nettement au f. 134 r.

Comparer Vég., p. 73.

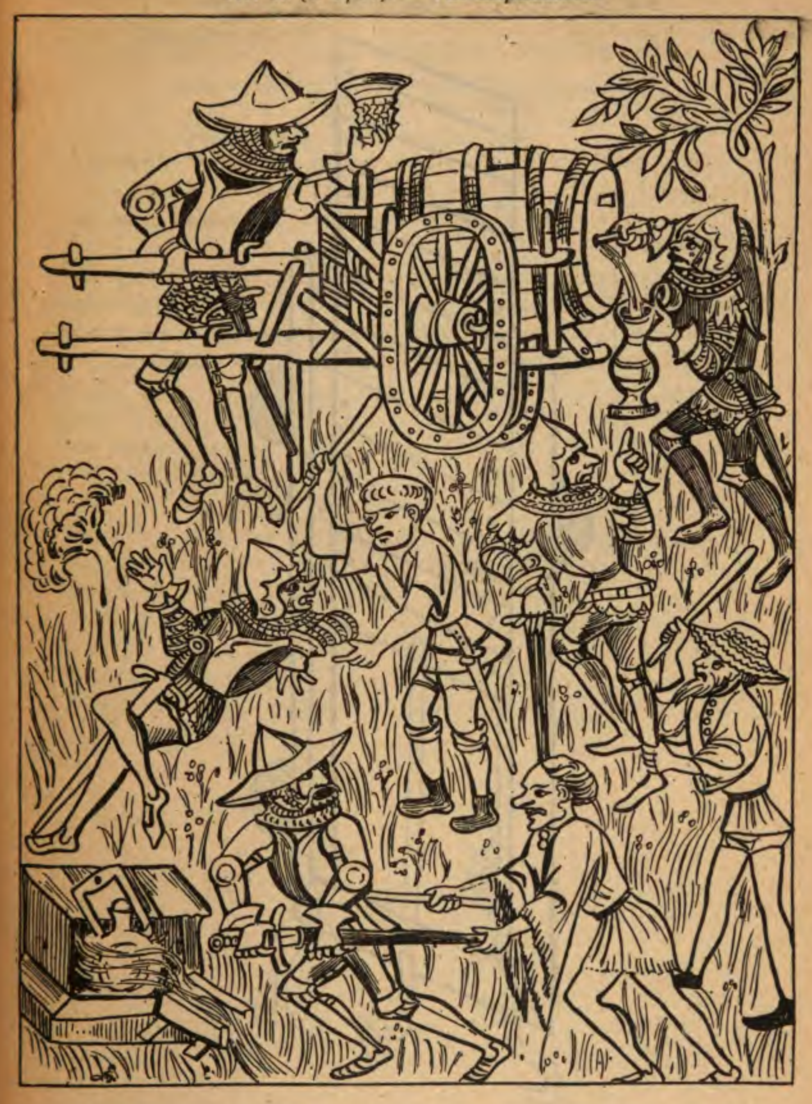
f. 84 v. — Assaut d'une forteresse. Un guerrier se dispose à faire rouler sur les assaillants un chariot rempli de pierres.

f. 85 r. — Tente de pourpre de l'empereur Wenceslas, entourée de chausse-trapes.

f. 85 v. — Forteresse gardée par des chiens et des oies (souvenir du Capitole romain).

f. 86 r. — Forteresse entourée de chausse-trapes et de fosses masquées pour engloutir les chariots.

Fig. 87 (f. 87 r.). — *Vin empoisonné.*

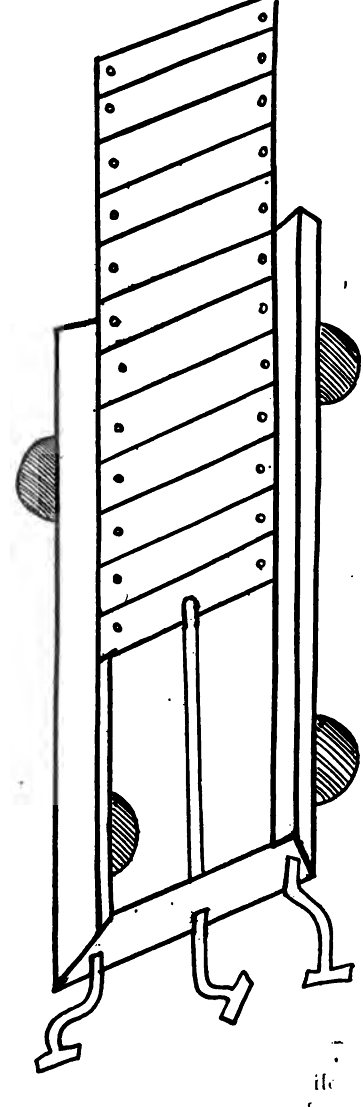


Un tonneau rempli de vin renfermant un soporifique a été laissé à la disposition des ennemis. Au bas, les paysans assomment les soldats assoupis. On sait que les Touaregs ont employé cet artifice pour achever la destruction des débris de l'expédition de Flatters.

Le Ms. renferme plusieurs recettes de drogues soporifiques.

f. 89 r. — Écroulement d'un pont-levis.

Fig. 88 (f. 87 v.). — *Pont mobile sur coulisses.*



CHAPITRE VII. — APPAREILS D'ÉCLAIRAGE, ETC.

Clare lucente claroque lumine vespere funges.

f. 91 r. Lanterne portée par un cavalier.
f. 92 r. Idem.
f. 93 r. Idem.
f. 94 r. Forteresse ; scènes magiques.
f. 94 v. Idem.
f. 95 v. Prestige magique de Philoneus, qui vomit le feu. C'est une statuette de métal, ou de terre cuite, que l'on remplit avec une matière combustible, avant de la mettre sur le feu.

Ceci rappelle le *Pustorich*, idole des prêtres Wendes en Thuringe, qui est conservée dans le Musée de Sondershausen, et dont j'ai rapporté l'histoire et la mise en œuvre dans ma Notice sur Papin (*Science et Morale*, p. 486).

f. 96 v. Homme soufflant le feu (poudre de soufre vif).

Suivent des recettes de chandelles magiques à effets multiples. *Candela* qui en allume une autre à distance : onguent fabriqué avec colophane et soufre vif); entre les deux chandelles une traînée de matière combustible.

On enflamme d'une façon analogue une image tracée sur le mur (on enduit les traits avec de l'asphalte et du bitume de Judée). Recette déjà antique, ainsi que je l'ai montré dans mon article *Sur les Merveilles de l'Égypte* (*Journal des Savants*, avril 1899, p. 246).

CHAPITRE VIII. — Appareils et recettes relatives au feu.

> Ignes in octavo capitulo sunt inscripti
> Ad comburendos hostes et gazophilacium.

Engins et procédés incendiaires, poudre à canon, bombardes, fusées et pétards, etc.

Les folios 100 et suivants du manuscrit *Bellifortis* sont consacrés à une copie du Traité de Marcus Græcus, *Liber ignium,* accompagné et suivi de recettes sur les matières incendiaires des anciens, sur le feu grégeois, sur la poudre à canon, sur les matières phosphorescentes, enfin sur divers prestiges et procédés magiques, recettes congénères de celles qui figurent dans le Traité de Marcus Græcus.

Tout un groupe d'articles analogues existe déjà dans le Chapitre VII, relatif aux Luminaires.

Je ne reproduirai aucune portion de cette partie du manuscrit, ayant déjà donné une édition nouvelle et plus parfaite du *Livre des Feux,* dans le tome Ier de l'*Histoire de la Chimie au moyen âge* (p. 89 à 179). Ce Traité a fait autorité pendant tout le moyen âge, ainsi que dans divers Ouvrages du xvie siècle, tels que : la *Pyrotechnie* de Vanoccio Biringuccio, les livres de Cardan, Scaliger, Porta, etc.

J'ai d'ailleurs consacré déjà un article dans le *Journal des Savants* en 1895, à la copie du *Liber ignium* d'après le *Bellifortis,* reproduite par M. de Romocki. Je ferai seulement observer comme une chose digne de remarque que le *Liber ignium* et les recettes connexes ne jouent aucun rôle dans le Traité de Valturius, ni dans les figures qui accompagnent l'édition de Végèce de 1532. La magie est complètement absente de ces deux Ouvrages, ce qui témoigne le progrès scientifique accompli depuis l'époque du *Bellifortis.*

Je reproduirai seulement la figure ci-après.

Fig. 89 (f. 102 r.). — *Raquette volante.*



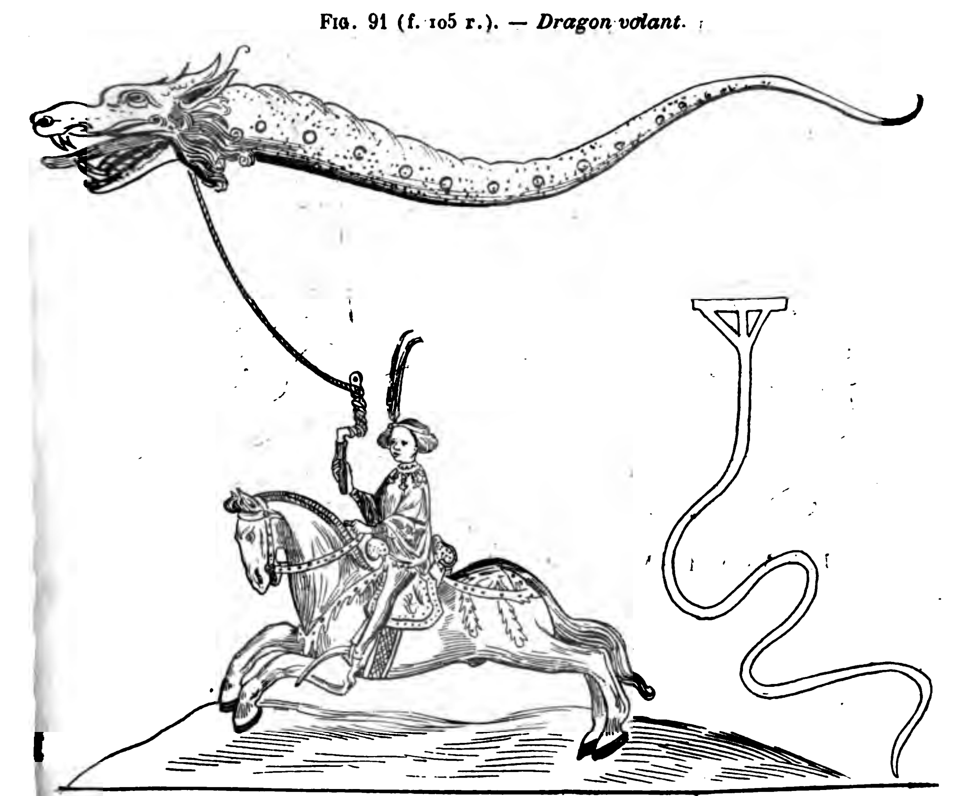


Fig. 90 (f. 104 v.). — *Petite bombarde à main.*



Modèle commun intéressant, parce qu'il a précédé le canon et le mousquet.

FIG. 91 (f. 105 r.). — *Dragon volant.*



C'est une carcasse remplie de matières combustibles.

FIG. 92 (f. 105 v.). — *Cheval porte-feu.*



Voir Ms. n° 197 Munich, *Annales,* 6ᵉ série, t. XXIV, p. 462.

f. 105 v. *Nitrières artificielles.* — C'est le plus vieux texte que je connaisse (1400), sur ce sujet, qui est encore à l'ordre du jour, sans que le problème industriel ait été résolu jusqu'à présent d'une façon économique; malgré les longues recherches de la fin du XVIIIe siècle et la découverte du ferment nitrique.

Dans une terre « saturnine » creuse une fosse; fais-y un lit de paille, bien brûlée sur place; puis mélange. Mouille avec une solution salée, ou avec de l'urine ou du vin. Place dessus un lit de chaux vive en poudre et mouille le tout. Stratifie ainsi lit par lit, jusqu'à ce que la fosse soit remplie. En lessivant les couches, tu en retireras du sel (de nitre) au bout de 16 jours. Recueille ce qui doit l'être et 8 jours après tu lessiveras deux fois. Si tu recommences, tu en retireras encore.

Tu peux aussi opérer de même dans de grandes marmites, en superposant couche par couche, et en mouillant avec les mêmes matériaux. Tu les placeras dans la terre, ou dans un cellier disposé à cet effet. Après 15 jours, récolte. Mais fais plusieurs traitements.

Cet art du salpêtre a été découvert [1] par l'Exilé (Conrad).

Fais chauffer avec du sel l'urine des enfants de trois jours; réduis d'un tiers. On obtient ainsi un salpêtre de prix.

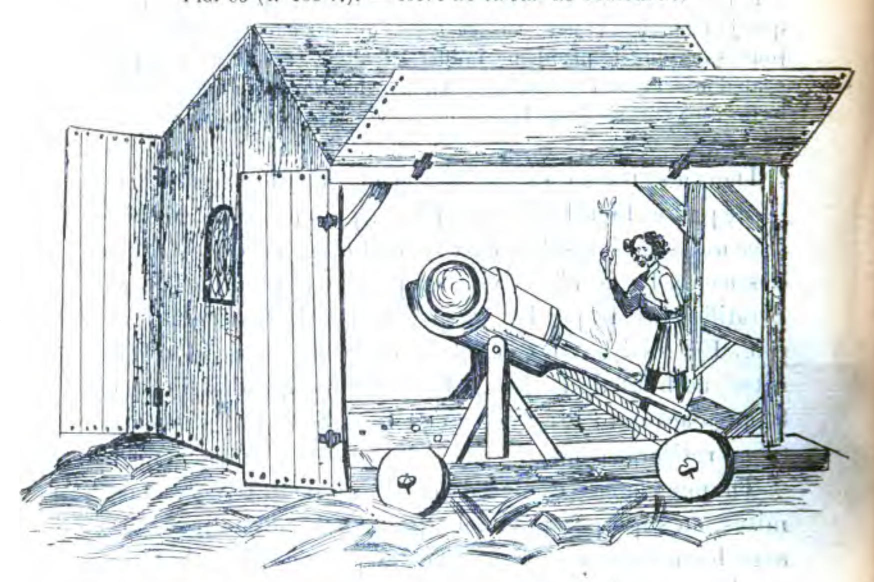
f. 107 r. — Incendie d'une forêt, pour enfumer une forteresse voisine.

f. 107 v. — Bottes de paille et corbeilles incendiaires, enduites de poix, soufre et poudre de guerre.

---

[1] Assertion plus que contestable.

FIG. 93 (f. 108 r.). — *Abri de tireur de bombarde.*



Au bas de la page, on lit la description d'une machine infernale primitive, donnant lieu à explosion après un temps donné. Elle est destinée à combattre les Turcs et l'auteur ajoute :

Sed caveas christ(ian)is non nocere per eosdem
Ne Styx infernalis te cremantem exuret.

Voici une formule de feu grégeois, assimilé à un mélange de poudre à canon et de chaux noire que l'on allume :

Est hic rarus ignis qui non incenditur grecus
Nisi prius capiat stillas aque pluvialis
Partem unam calcis vive partes duas salpetre
Et unam sulfuris vivi simul queque tore
Contere cum succo ceparum sic permiscendo
Inde forma globulos et trociscos moderatos
Quos ad stuppam junge pluvia donec irrorabit
Et saliet ignis grecus cremando nocendo
Turcis vel Tartaris poteris per illos nocere.

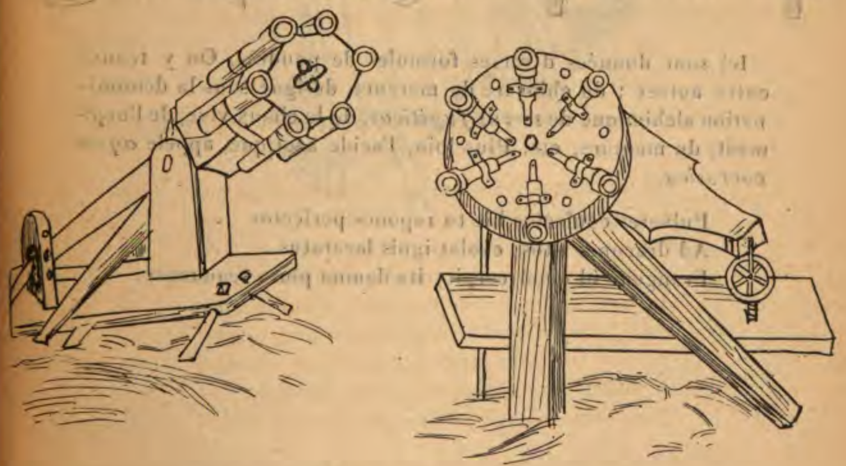
L'inflammation par l'eau d'un mélange de soufre et de chaux vive est déjà mentionnée dans Tite-Live. Voir mon *Histoire de la Chimie au moyen âge,* t. I, p. 95.

FIG. 94 (f. 108 v.). — *Mitrailleuses triples.*



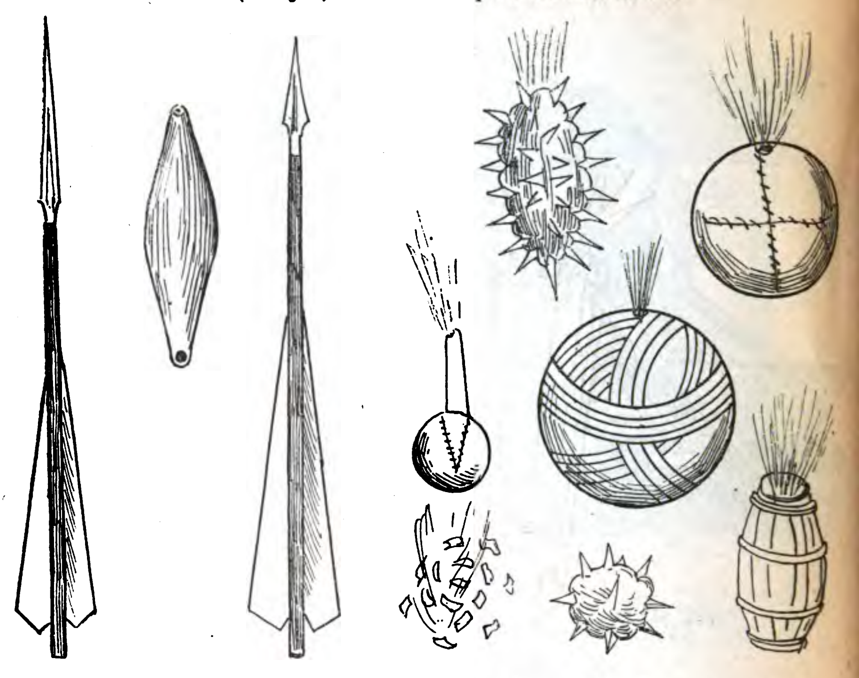
Comparer Vég., p. 126.

FIG. 95 (f. 109 r.). — *Mitrailleuses rotatives (revolvers).*



Comparer *Ann. de Ch. et de Phys.*, 6ᵉ série, t. XXIV, p. 493 (2ᵉ ms. de Munich). La construction est différente.

Fig. 96 (f. 109 v.). — *Flèches et pétards incendiaires.*



Ici sont données diverses formules de poudres. On y trouve entre autres : du chlorure de mercure, désigné sous la dénomination alchimique de *servus fugitivus,* de la chaux vive, de l'orpiment, du mercure, etc. Plus loin, l'acide azotique, appelé *aqua corrosiva.*

Pulveres confectos hic tu repones perfectos
Ad dracones istos; evolat ignis laceratus
Frangens id quod carpit; ita damna plura sequuntur.

Fig. 97 (f. 110 r.). — *Abri mobile pour le canon.*

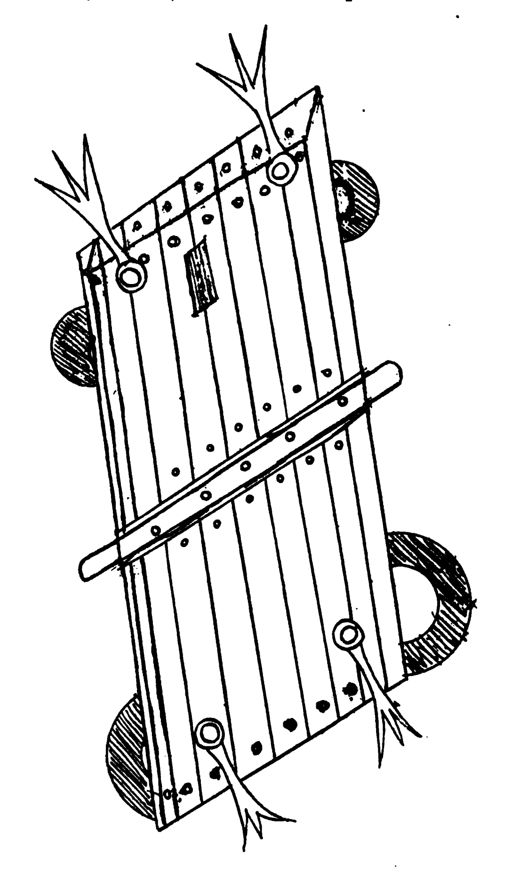
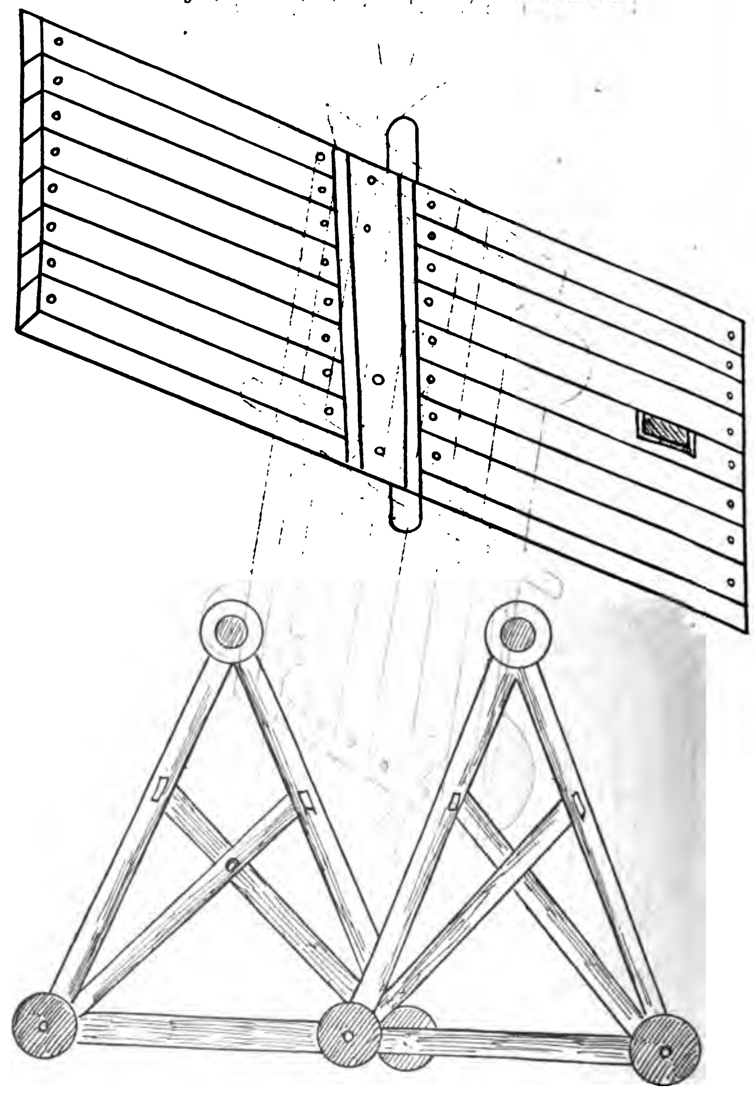


FIG. 98 (f. 110 v.). — *Abri sur chevalets roulants.*



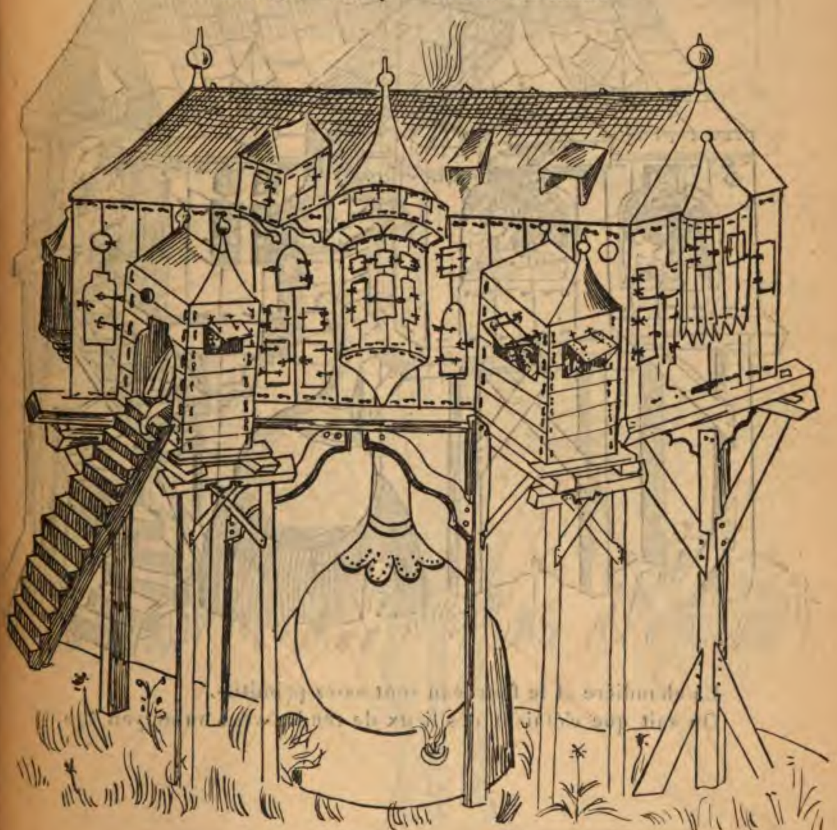
Comparer Ms. Munich, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXIV, p. 443.

Peut-être pourrait-on en rapprocher un engin singulier, formé de chevalets, figuré sur la colonne Trajane, et demeuré jusqu'ici inexpliqué. (Frœhner, pl. 32, n° 163.)

CHAPITRE IX. — Emploi du feu dans les fourneaux, cuisines, bains, pour produire de la fumée, etc.

f. 113 r. — Château fort. Fumée produite en projetant dans le feu de la pierre magnétique pulvérisée (?).

Fig. 99 (f. 114 r.). — *Maison de bains.*



Cet art des bains est attribué ici à Galien :

A Galieno summo artis medicine perito
Balneum hoc sequens est descriptum manifeste
Ad infirmitates omnes....

Fig. 100 (f. 114 v.). — *Maison de bains de vapeur.*



La chaudière et le fourneau sont assez primitifs.

On sait que c'étaient des lieux de rendez-vous au moyen âge.

f. 115 v. — Palais infecté par des fumées fétides, produites par du soufre, de la poix, des sabots de cheval, de l'assa-fœtida.

f. 116 r. — Palais parfumé par la fumée de l'ambre, du musc, de l'aloès, du santal, de l'encens, du camphre, de l'oliban, du safran, etc., projetés sur des charbons.

f. 116 v. — Barils contenant divers produits usités dans la guerre navale : chaux en poudre, fumier, savon pour rendre le pont du vaisseau glissant, vases enflammés contenant du soufre, de l'assa-fœtida, du pétrole.

f. 117 v. — Cuisine.

f. 119 r. — Église remplie de monde, que l'on suffoque par la fumée.

Fig. 101 (f. 120 r.). — *Explosion d'un arbre rempli de poudre.*

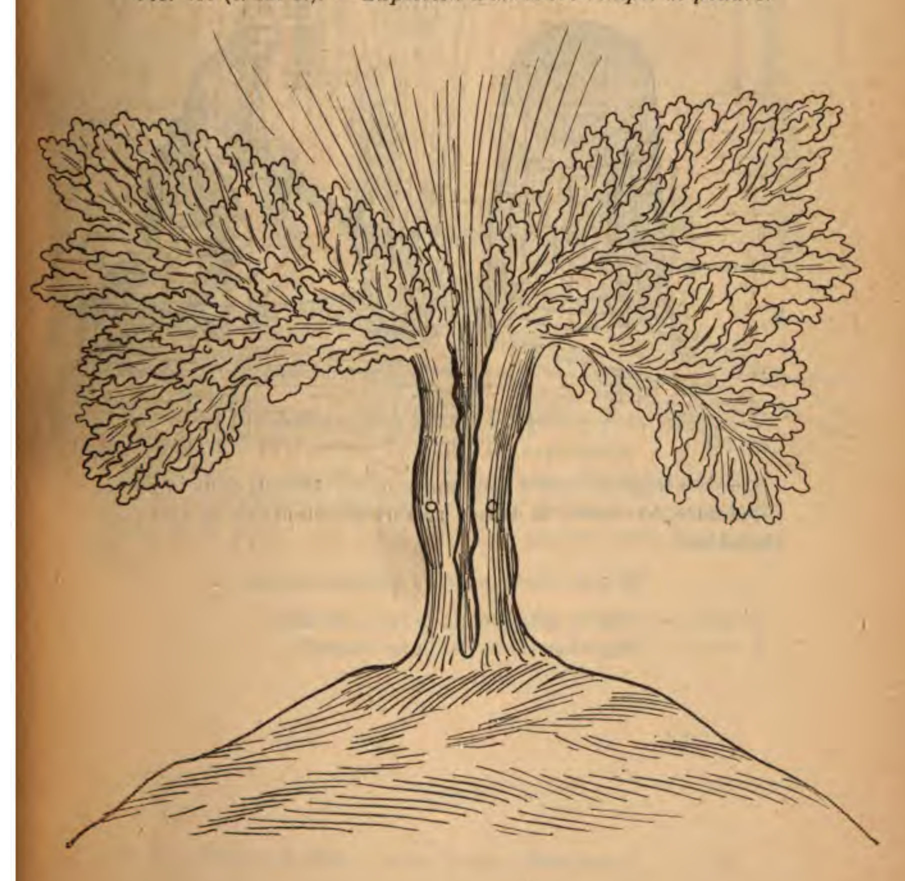


FIG. 102 (f. 120 v.). — *Recherche au moyen de la fumée d'un objet enfoui récemment.*

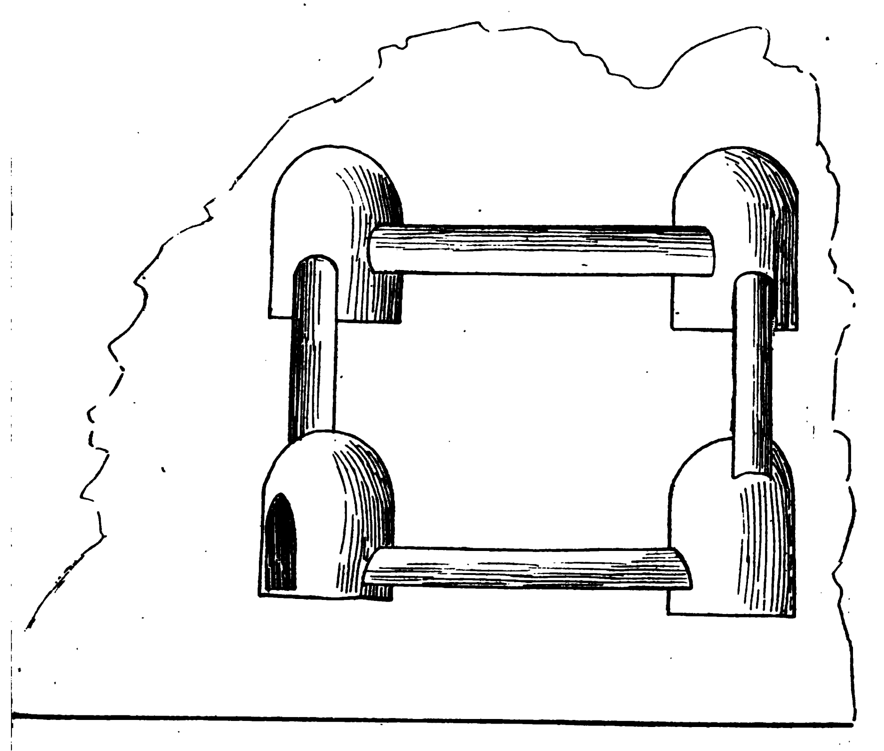


On développe la fumée sous un tonneau debout, dont la partie supérieure est close; la fumée ressort au point où la terre est ameublie.

Ibi fode certe invenies queque terrata.

f. 122 r. — Figure magique de la reine de Saba.
f. 122 r. — Magicien vis-à-vis d'une chapelle.

Fig. 103 (f. 123 v.). — *Tour magique de Tantale.*

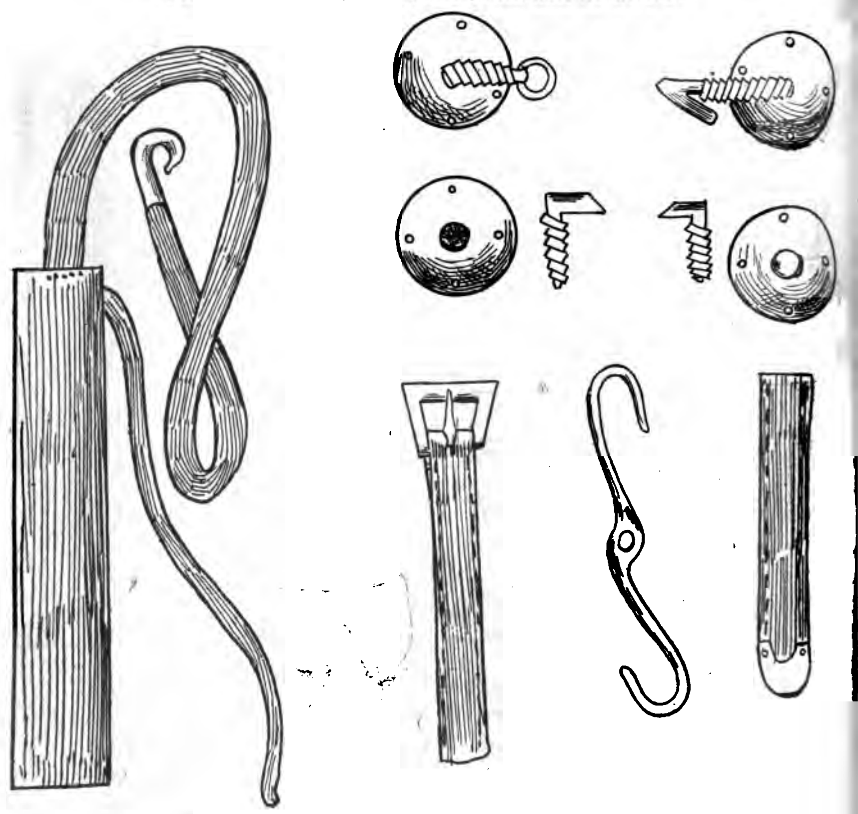


Tour dite *Sarrasine,* dirigée vers les quatre points cardinaux. La fumée sort tout autour et arrête les assaillants.

Dans Vég., p. 119, on voit la même figure. Probablement l'éditeur de ce dernier ouvrage ne s'est pas aperçu du caractère magique de la figure, car il n'a reproduit aucune autre figure analogue.

CHAPITRE X. — Outils, armes, instruments divers.

Fig. 104'(f. 125 r.). — *Boucles, instruments divers.*



A gauche, appareil de tension pour un but mal défini.

FIG. 105 (f. 125 v.). — *Scie à main, ciseaux, lime, poinçon, tournevis, etc.*

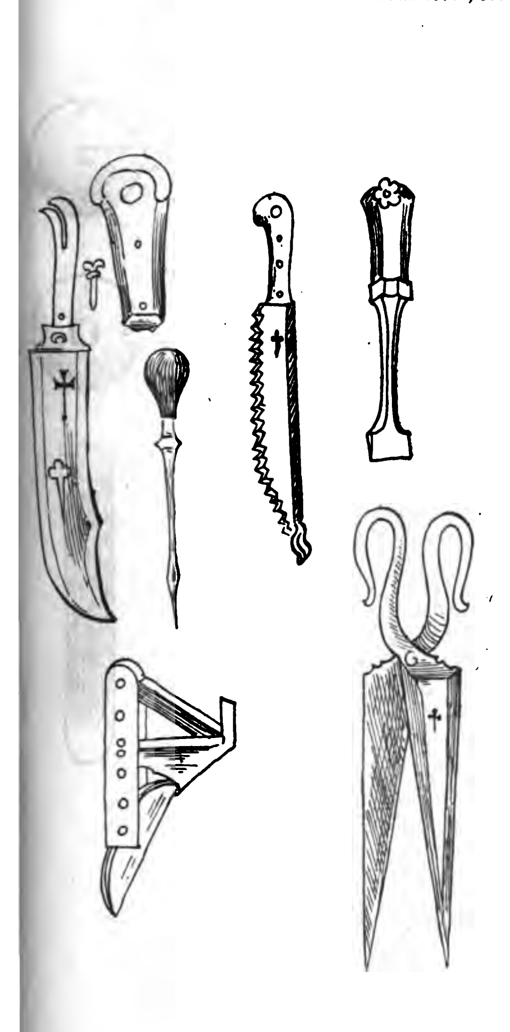
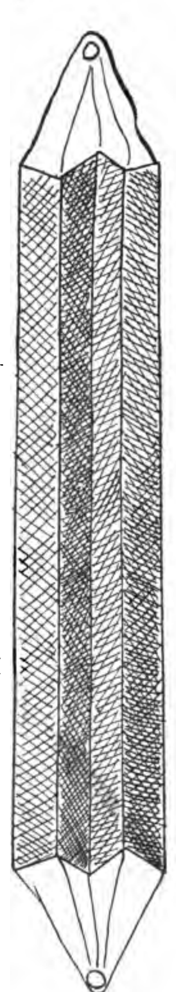
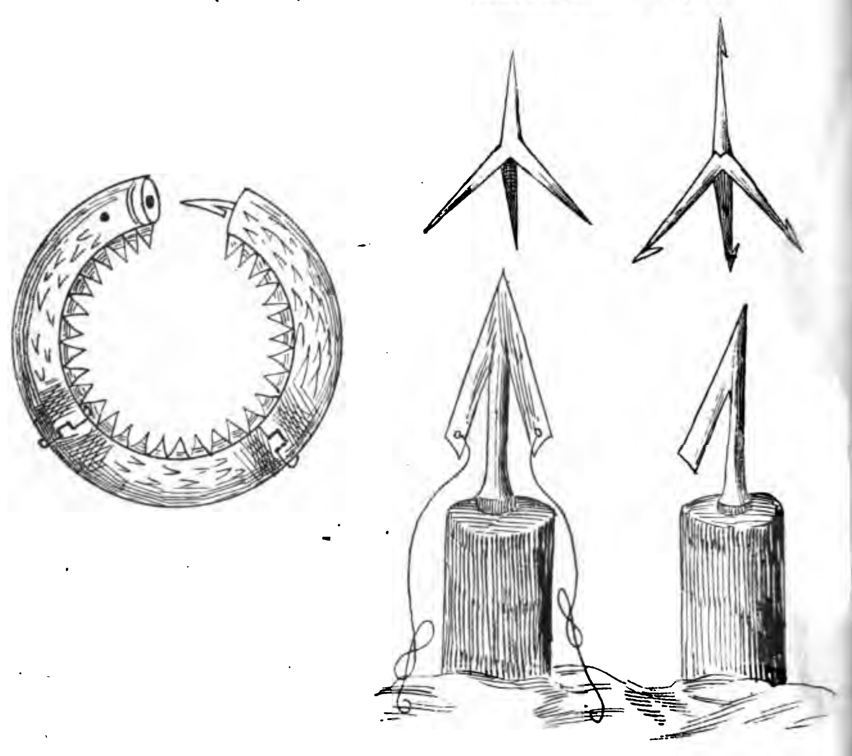



Fig. 106 (f. 126 r.). — *Hameçons, pointes et chausse-trapes.*



Vl., p. 229. — *Scalprum* de même forme, mais avec une autre destination.

Dans Vég., p. 174, mêmes dessins que Kyeser.

FIG. 107 (f. 126 v.). — *Fléaux, hallebardes, crochets.*

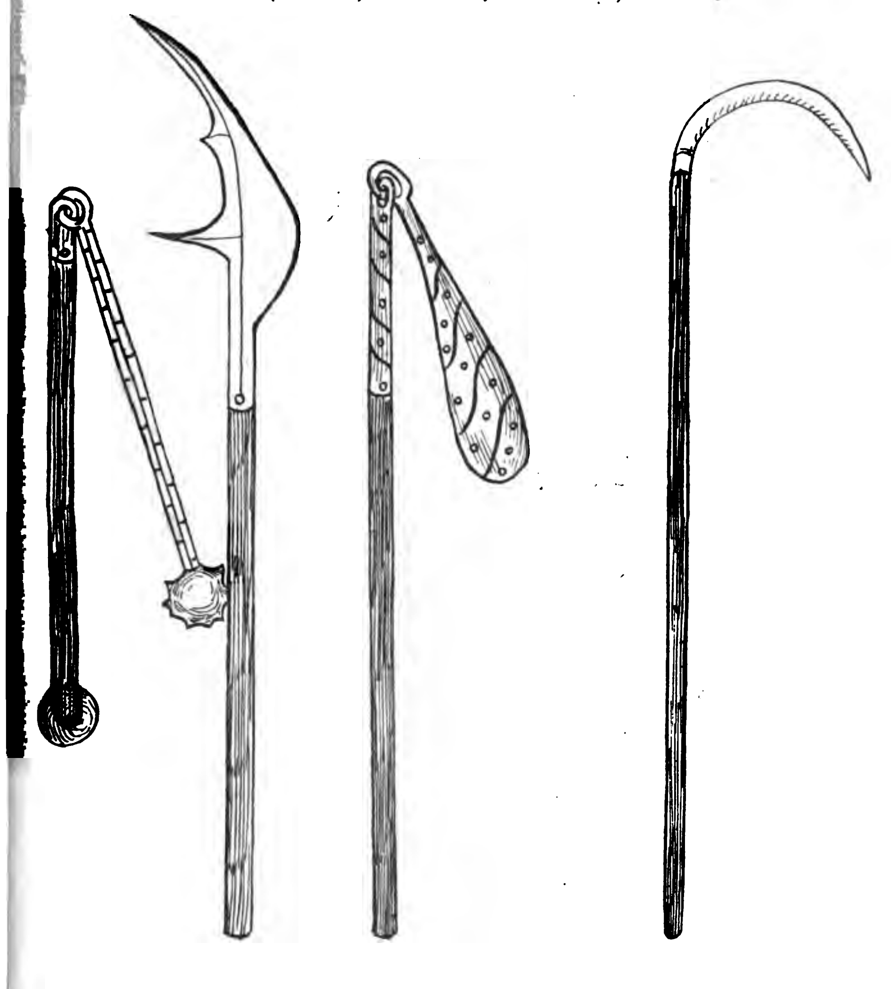
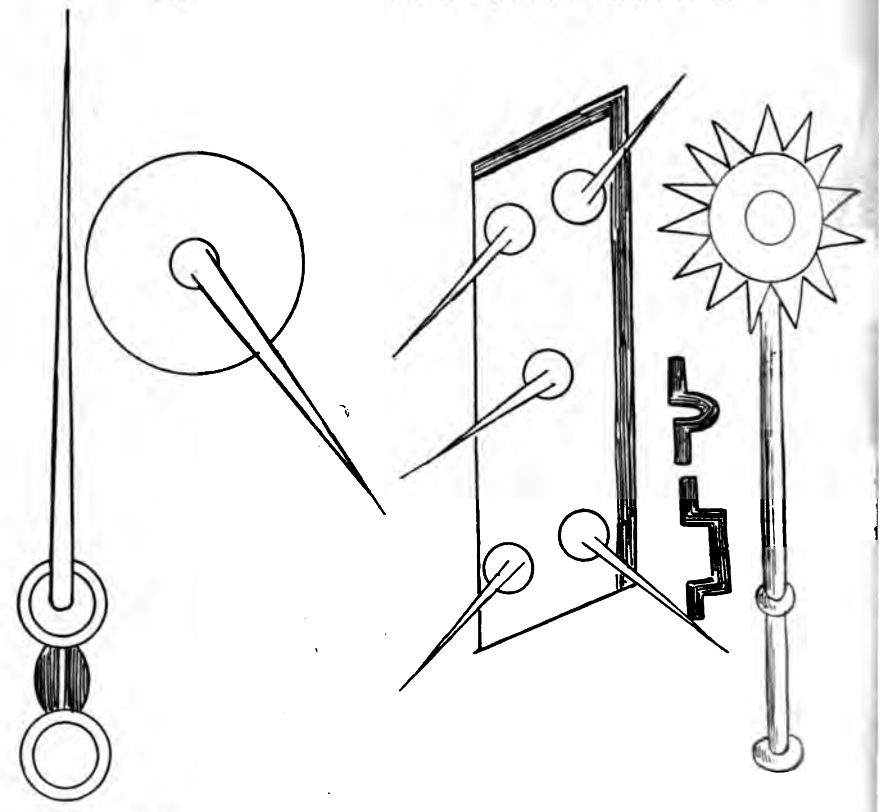


Fig. 108 (f. 127 r.). — *Boucliers à pointes, masses d'armes.*



Comparer Vég., p. 155.

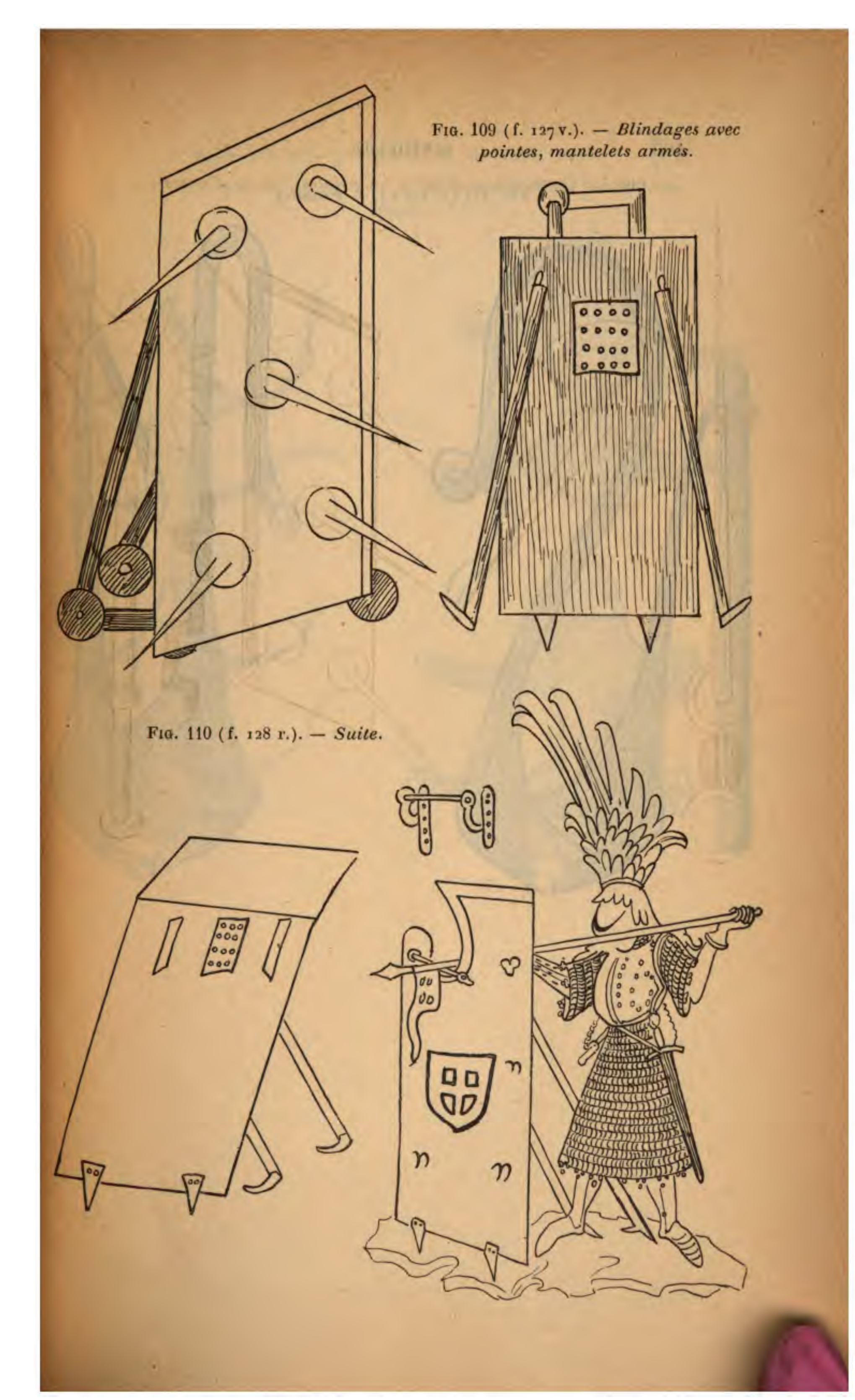


Fig. 109 (f. 127 v.). — *Blindages avec pointes, mantelets armés.*

Fig. 110 (f. 128 r.). — *Suite.*

FIG. 111 (f. 128 v.). — *Frondes.*




FIG. 112 (f. 129 r.). — *Souliers de fer pour marcher sur les chausse-trapes.*

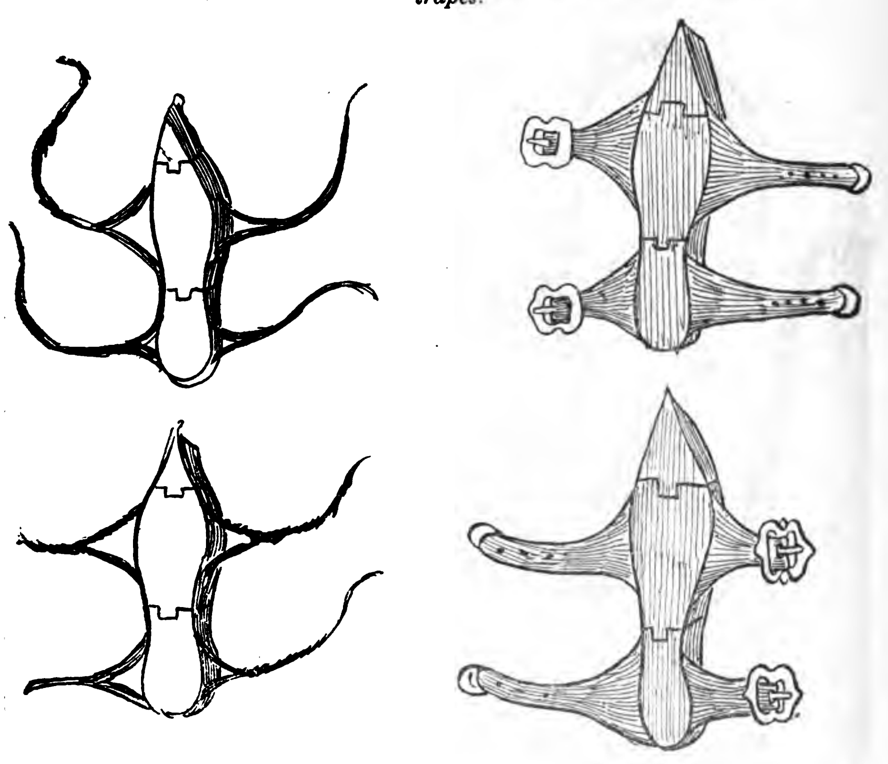
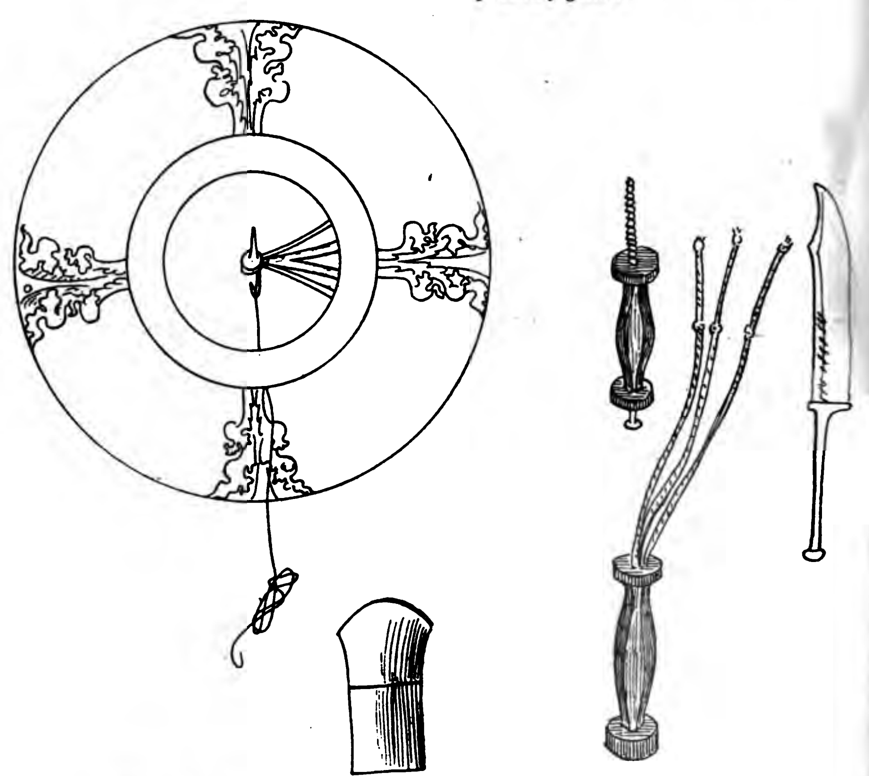


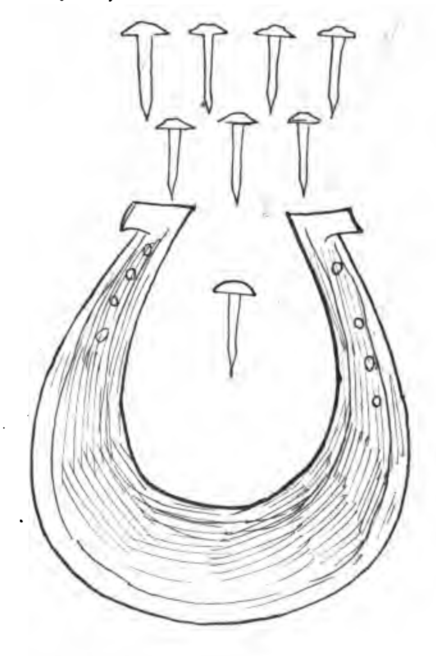
Fig. 113 (f. 129 v.). — *Fouets, etc.; cercle pour ouvrir subitement une boîte contenant de petites figures.*



Vég., p. 60, reproduit ce dessin.

Fig. 114 (f. 130 r.). — *Fer à cheval, clous, etc., ceinture de chasteté.*





Vég., p. 116 (fer à cheval).

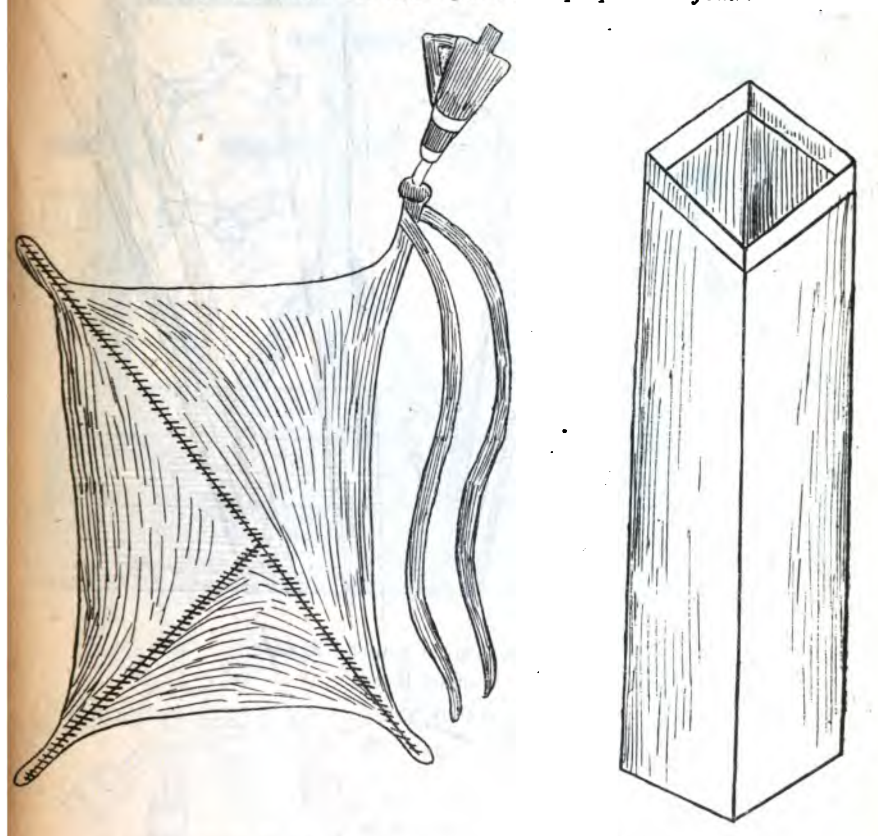
Est florentinarum hoc bracile dominarum
Ferreum et durum ab antea sit reseratum.

Fig. 115 (f. 130 v.). — *Faisceau de pointes barbelées.*



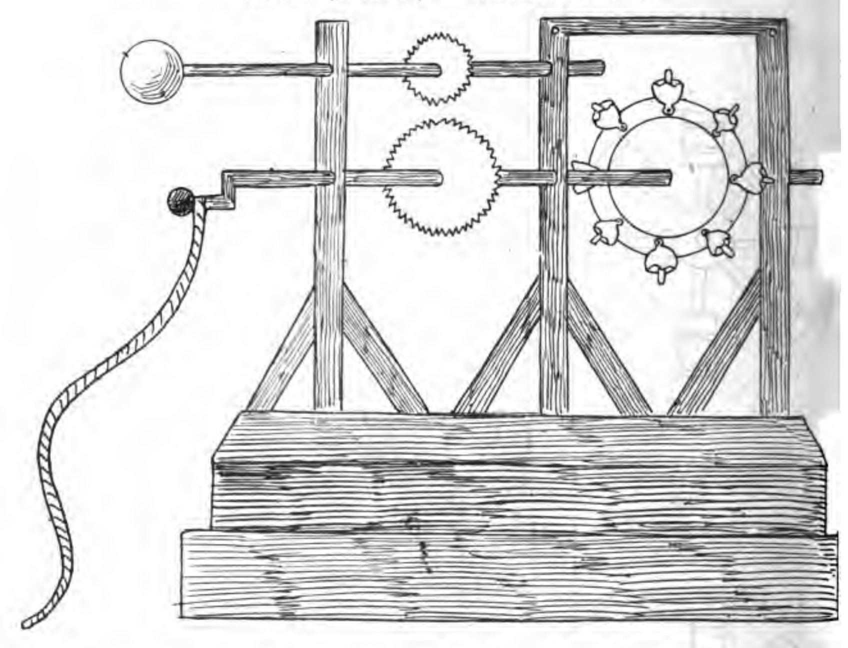
f. 131 r. — Oie traînant une ancre.

Fig. 116 (f. 131 v.). — *Outre gonflée avec un soufflet.*
Boîte pour contenir les objets que l'on se propose d'enfouir.



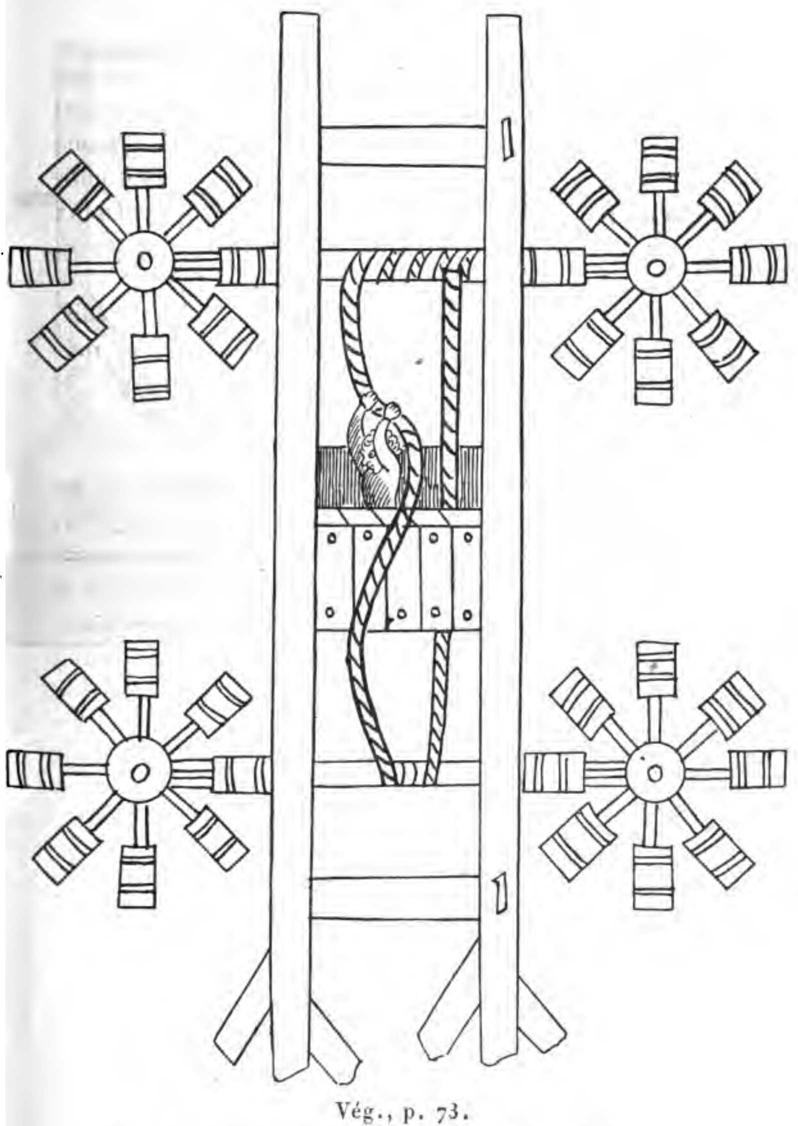
Aux f. 132 v. et 134 v. recettes et superstitions bizarres attribuées à l'*Exul*. Il y témoigne sa haine contre les Juifs.

Fig. 117 (f. 133 r.). — *Machine sonnante.*



f. 138 v. — Armes et blason de Conrad Kyeser.
f. 139 r. — Portrait de Conrad Kyeser.
f. 140 v. — Abri blindé à pointes.

Fig. 118 (f. 134 r.). — *Moulins à vent et câbles, soulevant un homme dans une cage.*



Vég., p. 73.

Ventilabum ligneum formetur modum in istum
Medio sit capsa in qua sedeat homo sursum
Funem trahens evolat sed retrahens deorsim descensu
Quidam duas rotas faciunt tum inferiores
Sed id securius firmiusque velocius ibit.

Traité de Guido da Vigevano.

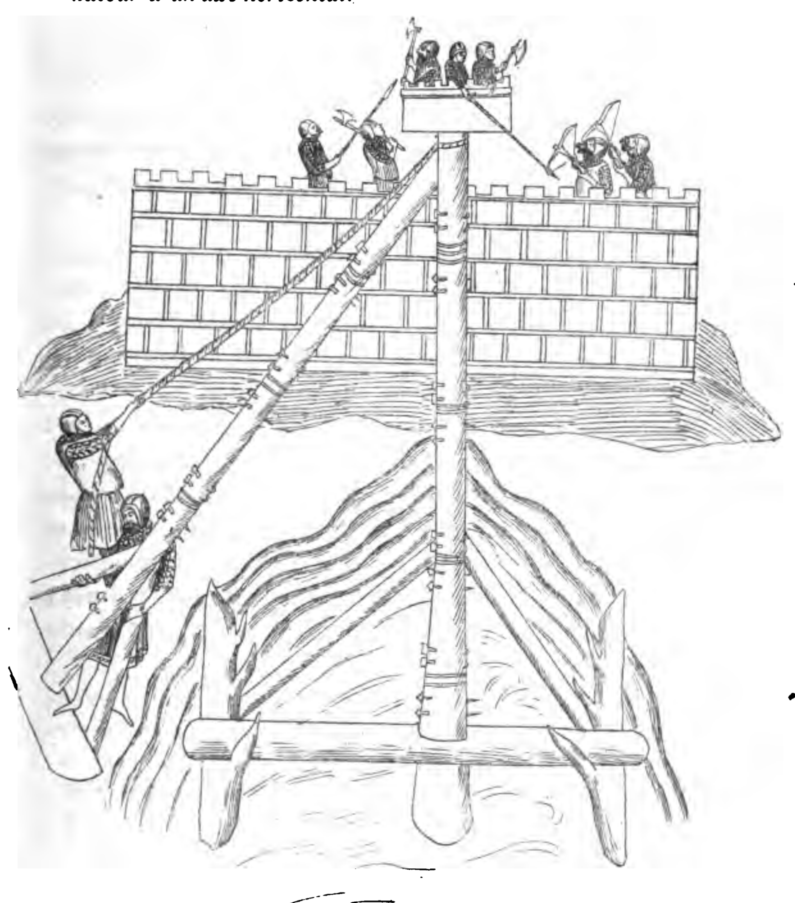
Ce Traité fait partie du Ms. 11015 latin de la Bibliothèque nationale de Paris, volume relié qui renferme des ouvrages fort divers. Le traité commence au f. 32 r. Comme beaucoup de compositions d'alors, il est soi-disant consacré à un projet de croisade outre mer; il comprend deux portions distinctes, l'une relative à la santé du roi de France, l'autre à des procédés de poliorcétique.

« En l'an courant 1335, à l'occasion du projet de conquête de la Terre Sainte, moi, Guido da Vigevano, médecin de feu l'Empereur Henri (de Luxembourg), et maintenant, par la grâce de Dieu, de Jeanne de Bourgogne, reine de France, etc. »

La dernière partie est la seule qui nous intéresse : je me bornerai même à signaler les figures qui l'accompagnent, figures très fines, exécutées avec beaucoup de soin, mais difficiles à photographier, à cause de la pâleur des traits et de la teinte jaunâtre du Ms. On en a décalqué quelques-unes des plus remarquables, et la photographie (réduite) a eu lieu sur le décalque. L'intérêt de ces figures réside dans leur date.

Au fol. 41 v., on voit deux groupes de guerriers s'exerçant à tirer de l'arbalète.

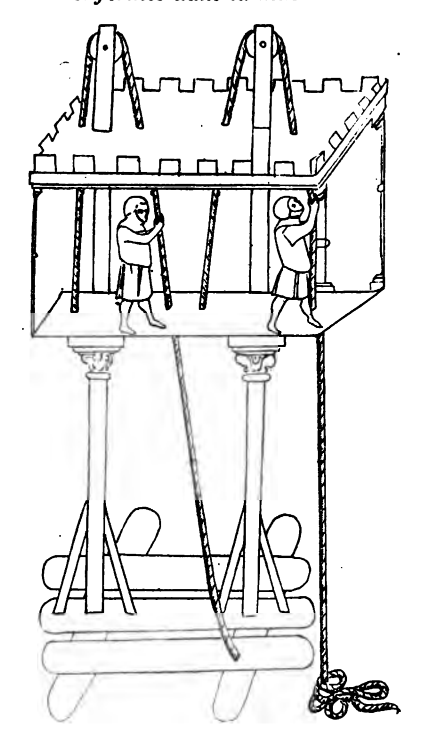
Fig. 119 (f. 43 r.). — *Trois guerriers soulevés jusqu'au niveau du mur d'une forteresse dans une hune, en haut d'un mât qui tourne autour d'un axe horizontal.*



f. 44. — Pont volant rabattu sur le mur d'une forteresse.

f. 45. — Échelles d'assaut servant de supports à un pont volant.

Fig. 120 (f. 47 r.). — *Cage soulevée avec des câbles par les guerriers enfermés dans la machine.*



f. 46 r. — Échelles verticales aboutissant à deux hunes.
f. 47 v. — Autre avec double plancher.
f. 48. — Pont monté sur chevalets dans l'espace d'une heure.

Fig. 121 (f. 49 r.). — *Pont flottant et mobile, porté sur des tonneaux vides.*

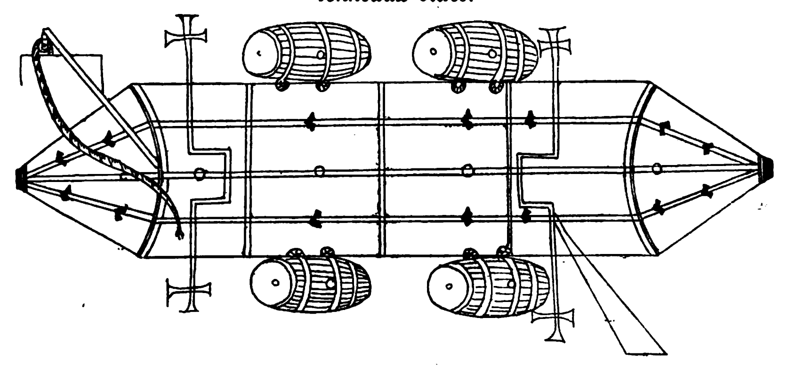
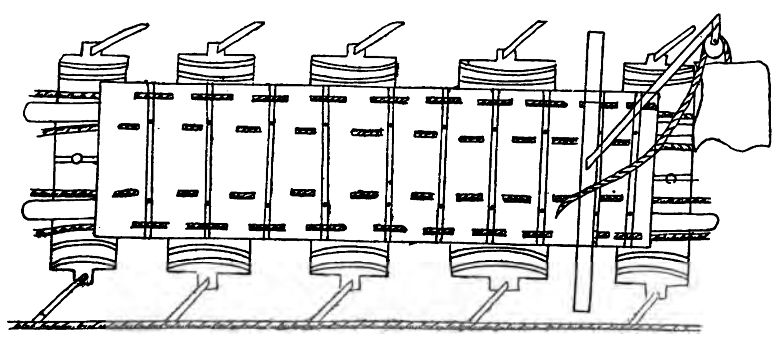


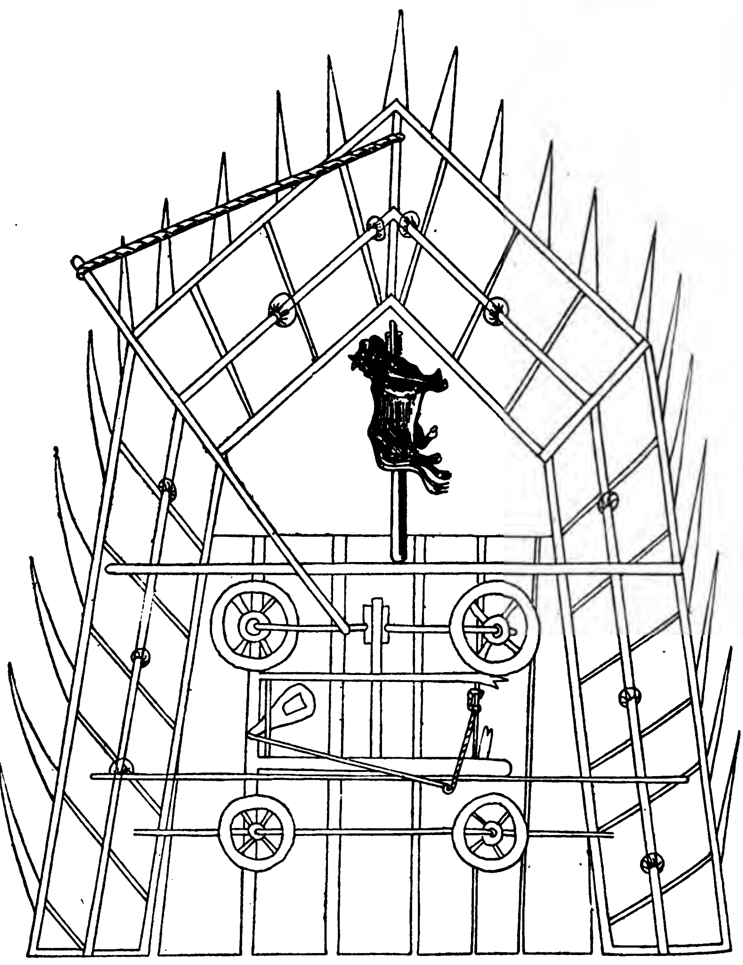
Fig. 122 (f. 49 v.). — *Pont sur rouleaux, pour le passage de la cavalerie.*



f. 50 r. — Cavaliers en barque.
f. 50 v. — Nageur porté sur une outre.
f. 51 r. — Tour sur quatre roues, armée de faux.
f. 52 v. — Autre avec moulins à vent.
Comparer Kyeser, f. 134 r.

f. 54 r. — Char de bataille triangulaire; il rappelle de loin Kyeser, f. 16 r.

Fig. 123 (f. 54 v.). — *Char de bataille pentagonal, conduit par des bœufs.*



Rappelle Kyeser, f. 24 r.

Dans Kyeser les chars de bataille ne sont pas armés seulement de lances, mais aussi de bombardes, qui manquent naturellement dans Guido. On voit, par la comparaison de ces figures, comment on a passé entre les années 1335 et 1400 d'un des engins à l'autre, qui renferme de l'artillerie à poudre.

SUR L'ÉPAISSEUR DES COUCHES DE PASSAGE;

PAR M. GEORGES VINCENT.

---

1. *Rayon d'activité moléculaire.* — Les phénomènes capillaires et ceux de cohésion ou d'adhérence ont suggéré la notion de *rayon d'activité moléculaire.*

Pour préciser cette notion sans faire aucune hypothèse sur la constitution de la matière, imaginons deux corps solides ou liquides terminés par deux portions de surfaces susceptibles de s'appliquer exactement l'une sur l'autre. Quand ces surfaces sont suffisamment éloignées l'une de l'autre, on ne constate entre les deux corps aucune attraction sensible; mais si l'on rapproche ces surfaces, une attraction sensible se produit dès que la distance qui les sépare devient égale à une certaine valeur R; cette force varie rapidement quand la distance continue de diminuer, et atteint des valeurs considérables devant lesquelles l'attraction newtonienne que l'on pourrait calculer par les intégrations ordinaires est tout à fait négligeable. La quantité R ainsi définie est le *rayon d'activité moléculaire.*

A la vérité, l'expérience ainsi décrite n'a pas été réalisée; mais les phénomènes d'adhérence et de cohésion rendent indéniable l'existence de forces sensibles seulement à très petite distance, et, si l'on ne sait pas encore mesurer leur valeur exacte aux diverses distances, on peut arriver cependant, comme l'a montré Lord Kelvin ([1]), à calculer dans certains cas une limite inférieure de leur valeur moyenne.

2. *Les couches de passage.* — Une des conséquences les plus directes de ce qui précède est l'existence des

---

([1]) LORD KELVIN, *Conférences et allocutions,* traduction française, p. 7.

couches de passage. Ces forces sensibles seulement à petite distance doivent modifier la constitution des corps au voisinage de leur surface. On peut alors envisager un corps comme terminé par une couche superficielle derrière laquelle la constitution du corps devient constante.

Certes ce mot *constitution* est un peu vague dans l'ignorance où nous sommes de la nature intime de la matière. Pour définir cette couche superficielle, nous étudierons comment varient certaines des propriétés du corps avec la profondeur; par exemple, si le corps conduit l'électricité, nous chercherons à quelle distance de la surface sa conductibilité spécifique devient constante. On peut craindre alors que cette couche superficielle, définie par l'apparition de discontinuités dans les propriétés des corps étudiés, ne le soit pas d'une façon unique, c'est-à-dire indépendante des propriétés particulières choisies pour mettre ces discontinuités en évidence. C'est en effet ce qui paraît se produire dans certains cas, notamment en ce qui concerne les phénomènes optiques; mais il est possible, malgré le petit nombre de résultats actuellement connus sur la question, de séparer ce qui appartient au corps lui-même et ce qui dépend des moyens mis en œuvre pour l'étudier.

En un mot, on peut définir une couche superficielle *unique*, ayant une véritable existence objective : nous l'appellerons *couche de passage*, dénomination habituellement employée.

3. Quelle relation existe-t-il entre l'épaisseur d'une pareille couche et la grandeur du rayon d'activité moléculaire? Il est impossible de le dire pour le moment. Jusqu'ici, aucune mesure directe du rayon d'activité n'a été faite d'une façon certaine; les seuls renseignements, encore très vagues, que l'on ait à ce sujet ont été fournis indirectement par l'étude des couches de passage.

Par contre, on a pu dans des cas bien déterminés étudier ces couches, marquer nettement la nature des disconti-

nuités qui les définissent et mesurer l'épaisseur correspondante. Dans toutes les méthodes employées, les corps choisis, liquides ou solides, étaient étudiés en couches minces; on rendait ainsi prépondérante l'influence des couches superficielles.

4. *Expériences de Plateau.* — Ce sont les premières en date. Plateau se proposait de déterminer une limite supérieure du rayon d'activité moléculaire R. Voici comment il raisonnait (¹) : Considérons une bulle de savon qui s'amincit graduellement et adaptons-y un manomètre à eau pour mesurer la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur. La tension superficielle et, par suite, la différence de pression resteront indépendantes de l'épaisseur tant que celle-ci sera partout supérieure à 2R. Mais si l'épaisseur de la bulle supposée uniforme devient moindre que 2R, la tension superficielle diminuera et le manomètre accusera une diminution de la différence de pression.

Plateau fit un assez grand nombre d'expériences; en aucun cas, il ne constata de variation de pression. Il en conclut que toutes les bulles soumises à ses expériences avaient encore une épaisseur supérieure à 2R au moment où elles éclataient. Or, la plus mince d'entre elles présentait en lumière réfléchie, à ce moment, la couleur jaune clair du premier ordre des anneaux de Newton. Connaissant l'indice 1,377 de l'eau de savon employée, Plateau déduisit l'épaisseur, $114^{\mu\mu}$ (millionièmes de millimètre), et admit donc que l'on doit avoir

$$2R < 114^{\mu\mu}, \qquad R < 57^{\mu\mu}.$$

Le raisonnement de Plateau est très contestable; mais ce qui doit être retenu, c'est le résultat numérique : jus-

(¹) PLATEAU, *Statique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*, t. I, p. 204-211.

qu'à 114$^{\mu\mu}$, la tension superficielle reste constante. Ce nombre peut être considéré comme une limite supérieure de la somme des épaisseurs des deux couches de passage qui terminent la bulle à l'intérieur et à l'extérieur.

5. *Expériences de Reinold et Rucker.* — Ces deux physiciens ont, eux aussi, étudié des lames formées avec l'eau de savon. Leurs nombreuses, minutieuses et profondes recherches ont été décrites dans une série de Mémoires publiés de 1877 à 1893 [1].

Le problème qu'ils ont eu en vue, dès le début de leurs recherches, a été d'obtenir un ordre de grandeur du rayon d'activité moléculaire. Ils n'ont pas réussi à trancher cette question d'une manière entièrement satisfaisante, du moins sans faire intervenir des conceptions théoriques peut-être contestables; mais leurs expériences mettent en évidence d'une façon certaine l'existence des couches de passage, en même temps qu'elles déterminent une limite supérieure et une limite inférieure de l'épaisseur de ces couches.

Les lames liquides étudiées étaient cylindriques et placées verticalement; elles étaient formées, entre deux anneaux de platine de même rayon, à l'intérieur d'une enceinte où les conditions de température et d'état hygrométrique étaient maintenues rigoureusement constantes. Une lame ainsi disposée s'amincissait graduellement par suite de l'écoulement lent du liquide; l'épaisseur à chaque instant était à peu près constante sur chaque section horizontale, mais variait d'un point à l'autre dans le sens vertical. En examinant une lame nouvellement soufflée, on voyait, au bout de quelque temps, se former à la partie supérieure un anneau noir, dû à un grand amincissement de la lame en cet endroit et s'expliquant comme la plage

(1) A.-W. Reinold et A.-W. Rucker, *Proc. Roy. Soc. of Lond.*, 1877. *Phil. Trans. R. S. Lond.* : Part II, 1881 et Part II, 1883. *Phil. Magaz.*, t. XIX; 1885. *Phil. Trans.* : Part II, 1886. *Wied. Ann.*, t. XLIV; 1891. *Phil. Trans. R. S. Lond.*, t. CLXXXIV; 1893.

centrale noire des anneaux de Newton. Cet anneau pouvait persister longtemps grâce aux précautions prises pour éviter toute évaporation ; sa largeur comptée verticalement croissait lentement avec le temps. Les autres parties de la lame, quand l'écoulement lent du liquide les avait amincies suffisamment, présentaient des colorations diverses disposées en couronnes circulaires qui semblaient descendre lentement le long de la lame, par suite de l'amincissement graduel. A chaque instant, on pouvait déterminer l'épaisseur de la lame aux diverses hauteurs, grâce à ces colorations, en se servant de la Table des couleurs d'interférences des anneaux de Newton ; l'indice de réfraction du liquide dont la lame était formée avait été préalablement déterminé dans ce but. Cette méthode ne pouvait évidemment pas s'appliquer à la partie noire ; pour cette partie, l'épaisseur fut déterminée autrement par deux méthodes différentes, l'une optique, l'autre électrique, dont les résultats furent généralement trouvés concordants.

6. Ces préliminaires posés, je résume les principaux résultats obtenus par les deux physiciens anglais : je citerai quelquefois textuellement.

L'épaisseur de la partie noire est absolument uniforme sur une même lame et demeure constante jusqu'au moment de la rupture. « Cette épaisseur, quand on compare entre elles les différentes lames, varie seulement dans d'étroites limites : de $7^{\mu\mu}$ à $14^{\mu\mu}$. » Elle est généralement voisine de $12^{\mu\mu}$.

Alors que, dans les parties colorées de la lame, on passe d'une couleur à l'autre par degrés insensibles, « la partie noire, au contraire, est toujours séparée du reste par un bord net quand la bulle, en équilibre, n'est soumise à aucune force extérieure ». (On verra plus loin ce que les auteurs entendent par *force extérieure*.) Si l'on examine avec soin les parties colorées contiguës à la partie noire, on constate qu'entre le noir et la première couleur visible

qui le borde immédiatement, plusieurs couleurs indiquées dans le Tableau d'interférences de Newton (en particulier toutes les nuances de gris) font défaut. Cette région de la lame présente donc une discontinuité d'épaisseur, et c'est ce qui fait paraître si net le bord du noir.

L'expérience suivante confirme l'existence de cette discontinuité : « Si un courant électrique d'une intensité suffisante traverse une lame dont une plage est noire, la limite du noir devient mal définie »; le bord net s'efface, les couleurs qui manquaient apparaissent, « et il y a transition graduelle depuis l'épaisseur de la partie colorée jusqu'à celle de la partie noire de la bulle. »

« Si l'on interrompt le courant, le gris qui formait la transition entre le noir et la partie colorée disparaît, la discontinuité est rétablie »; ce changement met d'ailleurs une certaine lenteur à se produire; « il prend environ dix ou quinze secondes ([1]) ».

C'est l'action du courant électrique que Reinold et Rucker entendaient par l'expression *force extérieure*. L'expérience qui précède montre bien qu'au bord de la partie noire la lame présente certainement une brusque variation d'épaisseur lorsqu'elle est soumise aux *seules* forces moléculaires.

La stabilité de cette région noire qui peut persister plusieurs heures, indique que la tension superficielle pour cette faible épaisseur est la même que pour les parties plus épaisses du reste de la lame.

La discontinuité d'épaisseur qui se produit au bord du noir s'explique facilement en supposant que, pour les épaisseurs correspondant aux couleurs qui manquent, la tension superficielle n'est pas la même que pour les parties

([1]) Cette lenteur prouve combien est faible la différence entre la tension superficielle des parties colorées ou de la partie noire et celle des parties intermédiaires qui disparaissent quand on supprime le courant.

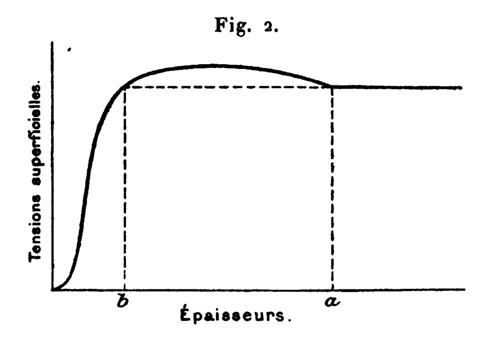
plus épaisses. L'hypothèse la plus simple est celle qu'exprime la *fig.* 1 : la tension superficielle serait constante pour toute épaisseur supérieure à une certaine valeur critique *a*, diminuerait ensuite quand l'épaisseur deviendrait moindre que *a*, passerait par un minimum, augmenterait

Fig. 1.

de nouveau, reprendrait sa valeur primitive pour une certaine épaisseur *b*, après quoi elle passerait sans doute par un maximum pour diminuer ensuite jusqu'à zéro. L'épaisseur *b* serait celle de la partie noire.

Une autre courbe (*fig.* 2) rendrait compte aussi de la

Fig. 2.



discontinuité d'épaisseur, mais ne permettrait pas d'expliquer facilement la formation ni surtout la stabilité de la partie noire.

Quoi qu'il en soit, il est sûr qu'à partir d'une certaine épaisseur critique *a* et pour des épaisseurs décroissantes,

la tension superficielle jusque-là constante commence à varier : *a* est la somme des épaisseurs de passage. Il est difficile de la mesurer exactement à cause de la très rapide variation d'épaisseur de la lame au voisinage du noir. Reinold et Rucker en ont fixé seulement deux limites entre lesquelles elle est certainement comprise : $45^{\mu\mu}$ et $96^{\mu\mu}$.

Je n'ai indiqué ici que les résultats obtenus par ces deux physiciens sans insister sur les détails d'expériences. Ces habiles expérimentateurs ont eu à vaincre des difficultés techniques considérables et n'ont laissé de côté aucun point délicat sans l'avoir minutieusement étudié. Leurs Mémoires peuvent être considérés comme des modèles d'étude expérimentale dont devront s'inspirer tous ceux qui, après eux, voudront s'occuper de ces questions.

7. *Expériences de Fischer.* — M. Fischer [1] a étudié comment une goutte d'huile s'étale sur une surface de mercure propre; l'auteur ne se proposait pas, dans ses expériences, l'étude des couches de passage; ce n'est donc qu'incidemment qu'il a touché au sujet qui nous occupe.

Une goutte d'huile déposée sur un bain de mercure s'y étale lentement, formant un disque d'épaisseur uniforme qui, au bout de quelque temps, atteint un diamètre maximum et reste alors longtemps stationnaire. Diverses raisons conduisent M. Fischer à penser qu'entre le bord du disque visible et les parois du vase la surface du mercure est recouverte par une couche d'huile très mince, invisible; l'équilibre qui existe prouve que la tension superficielle de cette couche très mince et celle du disque épais sont égales. En outre, le disque est limité par un bord très net indiquant à cet endroit une brusque discontinuité d'épaisseur. M. Fischer assimile la couche mince invisible à la partie noire des lames de Reinold et Rucker et le

---

(1) FISCHER, *Sur l'épaisseur minima des membranes liquides* (*Dissertation inaugurale,* Munich, 1897).

disque visible aux parties colorées épaisses. La discontinuité d'épaisseur s'expliquerait alors de la même façon et mettrait en évidence l'existence de couches de passage. Malheureusement, M. Fischer n'a pas mesuré l'épaisseur de la couche épaisse à l'endroit de la discontinuité; il annonce sur ce point des expériences ultérieures qui n'ont pas encore été publiées. Néanmoins, l'existence du bord net est certaine et, après les expériences de Reinold et Rucker, celles de M. Fischer étaient intéressantes à mentionner.

Le cas où s'est placé M. Fischer est d'ailleurs moins simple que celui qu'ont étudié les deux physiciens anglais : la viscosité de l'huile, la rapidité de la formation des disques, la grandeur du vase qui contient le mercure interviennent évidemment dans les phénomènes.

Avant M. Fischer, divers physiciens avaient fait d'intéressantes expériences sur l'extension de l'huile, non plus sur le mercure, mais sur l'eau. Nous n'y insisterons pas, ces expériences soulevant d'assez grosses difficultés d'interprétation et n'ayant d'ailleurs pas été faites en vue de mettre en évidence les couches de passage. Celles de Lord Rayleigh cependant peuvent nous fournir une indication. Ce physicien a montré [1] que l'on peut former sur la surface de l'eau de minces pellicules huileuses dont l'épaisseur ne dépasse pas $1^{\mu\mu},6$ et qui suffisent pour arrêter complètement les mouvements de petites parcelles de camphre; ces pellicules ont une épaisseur certainement inférieure à la somme des épaisseurs de passage, car la tension de la surface d'eau huileuse ainsi constituée est inférieure à la somme des tensions des surfaces eau-huile et huile-air. Lord Rayleigh mesurait la tension de la surface huileuse par l'ascension, entre deux plaques de verre parallèles et

[1] On trouvera la traduction de son Mémoire dans les *Conférences et allocutions* de Lord Kelvin, traduction française, p. 48.

très rapprochées, d'eau surmontée d'une pareille couche superficielle. On pourrait tirer de là une méthode pour déterminer l'épaisseur de l'ensemble des deux couches de passage de l'huile (au contact de l'air et de l'eau); il suffirait de mesurer à partir de quelle épaisseur d'huile la hauteur soulevée devient constante. Mais de pareilles expériences seraient extrêmement délicates à réaliser, à en juger par celles de Reinold et Rucker sur les bulles de savon.

8. *Expériences de Quincke.* — Quincke était le seul qui jusqu'ici eût fait des expériences sur les solides. C'est la détermination du rayon d'activité moléculaire qu'il avait en vue. Le principe de sa méthode est le suivant (1): « On prend, dit-il, une plaque de verre propre et homogène; on la recouvre d'une couche d'une autre substance, couche en forme de coin dont l'épaisseur au tranchant est extrêmement mince et croît à partir de là uniformément. On plonge alors la plaque dans un liquide non susceptible de la mouiller (2); l'angle de raccordement du liquide et de la paroi dépend à la fois de la paroi et du liquide; la hauteur soulevée ne commence à devenir constante que lorsque l'épaisseur de la couche cunéiforme devient supérieure au rayon de la sphère d'activité moléculaire. » Quincke a opéré sur l'argent en prenant comme liquide l'eau, et sur l'iodure d'argent, le sulfure d'argent, le collodion (3) en prenant comme liquide le mercure. Les meilleures mesures sont celles qu'il a faites sur les couches d'argent; l'épaisseur à partir de laquelle la hauteur du li-

(1) Quincke, *Pogg. Ann.*, t. CXXXVII; 1869.

(2) Quincke entend par liquide qui ne mouille pas tout liquide tel que l'angle de raccordement soit différent de zéro. Si cet angle est aigu, comme c'est le cas de l'eau au contact de l'argent, le liquide s'élève le long de la paroi; il y aurait dépression, au contraire, si l'angle de raccordement était obtus.

(3) Pour ces trois derniers corps, Quincke ne s'est occupé que de la variation de l'angle de raccordement.

quide soulevé devient constante a été trouvée voisine de $54^{\mu\mu}$. Pour les trois autres corps, les nombres obtenus sont compris entre $48^{\mu\mu}$ et $80^{\mu\mu}$.

Quincke admet comme valeur moyenne de ces différentes mesures le nombre $50^{\mu\mu}$. Selon lui, ce nombre représente le rayon d'activité moléculaire qu'il suppose le même pour tous les corps. Dans le cas de l'argent, par exemple, Quincke interprète son expérience ainsi : la hauteur soulevée varie tant que l'action du verre sur l'eau se fait sentir au travers de l'argent, mais devient constante dès que la couche d'argent atteint une épaisseur égale au rayon d'activité moléculaire.

Il est facile de voir qu'une pareille interprétation n'est pas nécessaire. *A priori*, on ne peut dire qu'une chose, c'est que la hauteur soulevée deviendra constante dès que la somme des actions qu'exercent sur l'eau le verre et l'argent sera elle-même constante. Cette condition se prête à bien des hypothèses. On pourrait imaginer, par exemple, que le rayon d'activité est bien moindre que $50^{\mu\mu}$ et que le verre cesse d'agir directement sur l'eau bien avant que la hauteur soulevée soit devenue constante; on admettrait alors que la surface de l'argent en contact avec l'eau a une constitution variable avec l'épaisseur, tant que celle-ci est inférieure à $50^{\mu\mu}$, mais qui devient constante au delà de cette limite. Ce nombre $50^{\mu\mu}$ représenterait alors la somme des épaisseurs de passage (¹). Bref, les expériences de Quincke, réduites à elles seules, ont une signification incertaine; on ne doit les considérer que comme indiquant un ordre de grandeur des quantités dont il vient d'être question.

Ce n'est pas, d'ailleurs, la seule critique que l'on puisse faire au travail de Quincke. On peut se demander si les

(¹) C'est l'interprétation que donne M. Bouasse (*Ann. de Ch. et de Phys.*, 6ᵉ série, t. XXVIII, p. 172; 1893).

couches d'argent qu'il emploie sont bien comparables entre elles à toutes les épaisseurs; si, par exemple, la variation de la hauteur d'eau soulevée ne serait pas due à des traces d'impuretés aux petites épaisseurs ou à une altération de l'argent. Je discuterai cette question dans un prochain Mémoire à propos des couches que j'ai étudiées; on verra que, selon toute probabilité, Quincke a bien opéré sur de l'argent pur. Je montrerai en même temps que, parmi toutes les interprétations qu'on peut donner des expériences de Quincke, les résultats que j'ai obtenus moi-même permettent d'en choisir une devenue plus vraisemblable que les autres et qu'ainsi les ingénieuses expériences du physicien allemand confirment les résultats qu'on peut obtenir par d'autres voies.

9. D'après l'exposé qui précède, on voit bien l'état de la question.

Pour les liquides, les expériences de Reinold et Rucker ont mis nettement en évidence l'existence des couches de passage, au moins en ce qui concerne le liquide glycérique et quelques liquides semblables. Quant à l'épaisseur de ces couches, les deux physiciens anglais en ont donné seulement deux limites inférieure et supérieure assez éloignées l'une de l'autre; il semble difficile d'aller plus loin dans la voie qu'ils ont choisie.

Pour les solides, nous ne possédons que les expériences de Quincke; en laissant de côté l'objection relative à la pureté des couches, ces expériences nous donnent avec assez d'exactitude, au moins pour l'argent, la valeur d'une certaine quantité dont on ne peut pas, sans expériences nouvelles, fixer la signification précise.

Il y avait donc intérêt à reprendre l'étude des couches solides minces; c'est ce que j'ai essayé de faire et ce que j'exposerai dans le Mémoire annoncé plus haut.

SUR L'ÉPAISSEUR DES COUCHES DE PASSAGE (1).

Par M. G. VINCENT.

Je me suis posé le problème suivant :

Est-il possible de préparer une succession de couches minces d'un *même* corps solide, comparables entre elles, présentant respectivement toutes les épaisseurs depuis zéro jusqu'à une valeur suffisante pour que les couches de passage, si elles existent, soient complètement constituées?

Peut-on mettre en évidence, d'une façon nette, l'existence de ces couches de passage comprenant entre elles, à partir d'une certaine épaisseur, une couche homogène de constitution invariable?

Peut-on mesurer avec exactitude l'épaisseur de la couche entière qui se réduit aux deux couches superficielles, c'est-à-dire l'épaisseur au-dessous de laquelle la couche intermédiaire homogène disparaît?

Dans quelle mesure ces couches de passage doivent-elles être considérées comme ayant une existence objective, indépendante des moyens mis en œuvre pour les étudier?

J'ai réussi à répondre à ces questions dans le cas de l'argent. Parmi les différents corps solides possibles, les métaux sont les seuls pour lesquels on puisse préparer des couches se prêtant bien à une pareille étude, et, parmi eux, l'argent seul fournit des résultats suffisamment certains et précis, surtout en ce qui concerne la détermination des épaisseurs. Je ne veux pas dire que les résultats obtenus ne soient vrais que dans le cas des couches d'argent; on verra au contraire que l'on est conduit à les con-

(1) Un Mémoire portant le même titre a paru dans le précédent numéro de ce Journal; il doit être considéré comme une introduction historique à celui-ci.

sidérer comme généraux. Mais, pour les établir une bonne fois avec certitude, il fallait s'attacher à étudier aussi complètement que possible un cas particulier. C'est ce qu'avaient fait déjà pour les liquides Reinold et Rucker qui ont étudié seulement l'eau de savon avec ou sans glycérine.

1. *Méthode employée. Division du sujet.* — Les couches étaient déposées sur verre. Pour les étudier, on pouvait songer à trois méthodes : 1° une méthode fondée sur des expériences de capillarité analogues à celles de Quincke. Une pareille méthode a l'inconvénient de faire intervenir le verre et un liquide d'une façon active dans les phénomènes; nous avons vu que ces expériences ne se suffisent pas; réduites à elles seules, elles ne permettent pas d'interpréter les résultats avec certitude; 2° une méthode optique se proposant, par exemple, d'étudier les pertes de phase de la lumière par réflexion ou transmission. Mais les expériences faites jusqu'ici par les divers physiciens montrent que l'épaisseur à partir de laquelle les propriétés optiques deviennent constantes dépend du phénomène optique choisi et, pour un même phénomène, de l'incidence, de la longueur d'onde et d'autres conditions encore mal définies. Dans une première étude des couches de passage où l'on cherche à définir objectivement ces couches, les phénomènes optiques trop complexes doivent donc être rejetés; 3° une méthode électrique. C'est à cela que je me suis arrêté.

J'ai étudié la résistance superficielle des couches d'argent aux diverses épaisseurs. Les lames de verre qui portaient ces couches n'intervenaient que comme support; étant isolantes, elles ne prenaient pas une part active au phénomène. De plus, les résultats se sont montrés indépendants des conditions atmosphériques, l'état hygrométrique par exemple; la température seule a une influence, d'ailleurs très facile à définir.

Ce Mémoire est divisé en cinq Chapitres :

Dans le premier, j'indique la manière de préparer les couches d'argent; le deuxième est consacré aux mesures de résistances; le troisième, aux mesures d'épaisseurs; le quatrième, à l'exposé des résultats. Dans le cinquième, j'indique quelques objections possibles et la manière de les lever. Je termine par l'examen de l'influence de la température et des variations qu'éprouvent les couches sous l'influence du temps.

CHAPITRE I.

PRÉPARATION DES COUCHES.

2. Les couches étudiées étaient déposées par voie chimique sur des plaques de verre. Ces plaques, de 3^{mm} d'épaisseur environ et d'à peu près 9^{cm} de longueur sur 3^{cm} de largeur, étaient découpées dans des plaques plus grandes de glace ordinaire. On en trouve, dans le commerce, de bons échantillons dont les surfaces sont assez régulières pour que deux morceaux superposés donnent, à la lumière d'un bec à sodium, des franges bien continues. Cette condition était indispensable pour la bonne exécution des mesures optiques qui devaient servir à déterminer les épaisseurs des couches d'argent déposées.

Les dépôts doivent être faits avec de minutieuses précautions si l'on veut obtenir des résultats comparables entre eux; aussi je décrirai avec quelque détail la technique de leur préparation.

3. *Lavage des plaques de glace.* — On fait un premier lavage à l'eau ordinaire; chaque plaque, maintenue sous l'eau contenue dans un cristallisoir, est frottée entre les doigts, qu'on a eu soin au préalable de bien savonner et rincer afin de débarrasser leur surface de toute matière grasse.

On recommence un lavage pareil de la plaque dans un

autre cristallisoir contenant de l'eau distillée, après quoi la plaque est plongée dans une dissolution moyennement concentrée de soude pure où on la laisse séjourner. La dissolution de soude est contenue dans un cristallisoir; au fond, est placée une baguette de verre sur laquelle on appuie une extrémité de la plaque, l'autre extrémité reposant sur le fond même du cristallisoir; la face tournée vers le bas est celle que l'on argentera.

Au bout de trois ou quatre jours, on retire la plaque en la saisissant par la tranche entre les branches d'une pince en bois, et on la transporte rapidement dans un vase contenant de l'eau pure aiguisée d'acide azotique pur; on la promène au travers du liquide, toujours maintenue par la pince, de manière à la débarrasser de toute trace de soude; on achève ce lavage en la promenant de même dans un autre vase contenant de l'acide azotique pur. On passe enfin la plaque dans l'eau distillée, et on la dépose dans un bain d'acide azotique pur à 40°; on l'y place de la même manière qu'auparavant dans le bain de soude, la face à argenter tournée vers le bas. On la laisse séjourner dans l'acide au moins trois ou quatre jours.

Pendant ces opérations, les extrémités de la pince de bois sont un peu attaquées par l'acide qui prend, lorsqu'il a servi un certain nombre de fois, une légère teinte jaune. Cela n'a d'ailleurs aucune influence sur la propreté de la plaque; il faut avoir soin seulement de remplacer la pince par une neuve quand, ayant servi un certain temps, elle menace de se désagréger.

Le jour de l'argenture venu, la plaque est retirée du bain d'acide (1), longuement promenée dans un bain

(1) Dans mes expériences, le bain d'acide et celui de soude pouvaient recevoir chacun huit plaques; on les retirait au fur et à mesure des besoins, et chaque plaque enlevée était remplacée par une nouvelle.

d'eau distillée, puis dans un second, et enfin placée dans un verre plein d'eau distillée; on l'appuie contre la paroi, la face à argenter vers le bas. On l'en retirera au moment même de l'argenture.

Après toutes ces opérations, la plaque peut être considérée comme parfaitement propre et l'état de sa surface comme bien défini.

Les deux bains d'acide et de soude, dans lesquels les plaques doivent séjourner plusieurs jours, sont recouverts pour éviter la chute des poussières ainsi que les émanations de l'acide et une carbonatation trop rapide de la soude. Il est avantageux d'ailleurs de les renouveler assez fréquemment.

4. *Composition du bain argentifère.* — J'ai employé, en le modifiant un peu, un procédé indiqué autrefois par Martin [1].

On prépare d'abord les quatre liqueurs suivantes :

1° Une solution de 100gr de nitrate d'argent pur cristallisé dans 1000gr d'eau distillée (liqueur 1).

2° Une solution moyennement concentrée d'ammoniaque pure (liqueur 2).

3° Une solution de 40gr de soude caustique pure dans 1000gr d'eau distillée (liqueur 3).

4° Une solution de 100gr de sucre candi blanc dans 500gr d'eau distillée. On y ajoute 3cc ou 4cc d'acide azotique pur à 36°; on fait bouillir pendant vingt minutes environ pour produire l'interversion; on laisse refroidir et l'on neutralise l'excès d'acide en versant dans la liqueur un peu de soude; il est bon de ne pas neutraliser complètement, mais l'acidité doit rester très faible. On complète ensuite le volume à 2lit, à l'aide d'eau distillée et de 200cc d'alcool à 36°. On laisse enfin reposer la liqueur afin que se rassemblent au fond du vase les poussières et les filaments de ficelle que contient toujours le sucre candi du

---

(1) MARTIN, *Comptes rendus*, t. LVI, p. 1044; 1863.

commerce. On siphonne alors le liquide et on le conserve dans un flacon parfaitement propre (liqueur 4).

Ces liqueurs obtenues, on prépare le liquide argentifère. On verse dans une éprouvette de $0^{lit},5$, graduée en centimètres cubes :

1° 120^{cc} de la liqueur 1;

2° Une quantité de la liqueur 2 juste suffisante pour redissoudre le précipité d'abord formé ; il ne doit subsister aucune odeur d'ammoniaque ;

3° Environ 200^{cc} de la liqueur 3.

Un précipité se produit. On complète le volume à 500^{cc} par de l'eau distillée, on verse le tout dans un verre à précipités et on laisse reposer vingt-quatre heures. Il ne reste plus alors qu'à siphonner le liquide devenu parfaitement limpide ; on le conserve, dans un flacon bien bouché, à l'abri de la lumière.

Cette *liqueur argentifère* peut être employée immédiatement ou seulement quelques jours après ; cependant, il ne faut pas dépasser huit jours, car, au bout de ce temps, elle commence à déposer de l'argent spontanément. Une liqueur vieille ne donne plus de bonnes argentures.

La liqueur 4, mélangée en proportion convenable à la liqueur argentifère, la réduit et détermine l'argenture. Les différentes épaisseurs de dépôt sont obtenues en étendant d'eau plus ou moins.

5. *Argenture des plaques.* — Venons à l'opération même de l'argenture.

Il est commode de la faire dans une cuve à faces parallèles. Il va sans dire que, si la cuve est assez épaisse (2^{cm} suffisent largement), le parallélisme des faces n'est pas nécessaire pour que l'épaisseur du dépôt soit partout la même [1]. La longueur doit dépasser un peu celle de la

---

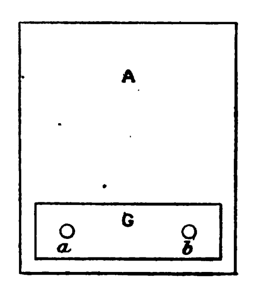
[1] La cuve dont je me suis servi avait 3^{cm} d'épaisseur, 11^{cm} de longueur et à peu près autant de hauteur.

plaque si l'on veut que l'argenture soit homogène même aux extrémités.

La cuve ayant été soigneusement nettoyée, puis rincée à l'eau distillée, on y verse un certain volume de la liqueur argentifère que l'on étend d'eau plus ou moins suivant l'épaisseur d'argent à obtenir; la quantité totale de liquide doit être prise assez grande pour que la plaque qu'on y doit plonger puisse être entièrement immergée, et même dépassée de un ou deux centimètres par le niveau du liquide. On prépare en outre, dans une burette graduée, un volume de liquide réducteur (liqueur 4) égal au $\frac{1}{5}$ environ de celui de la liqueur argentifère pure contenue dans le liquide de la cuve.

Cela fait, on prend une plaque de verre bien propre A (*fig.* 1), un peu moins large que les grandes faces de la

Fig. 1.



cuve, mais un peu plus haute; on fixe sur sa surface, parallèlement à la largeur, et à 3cm environ du bas, deux petites boulettes de cire molle *a* et *b*. La plaque à argenter G est alors retirée du verre d'eau distillée où on l'avait placée après tous les lavages indiqués plus haut; on la pose, par la face opposée à celle qu'on doit recouvrir d'argent, sur les deux boulettes de cire molle, et l'on appuie sur ses deux extrémités de manière à écraser les boulettes. La plaque de glace G est ainsi fixée sur la plaque A.

On verse alors, dans le bain argentifère déjà contenu

dans la cuve, le liquide réducteur, on agite avec une baguette de verre et l'on immerge la plaque G à argenter en appliquant la plaque A qui la porte contre une des faces de la cuve. On maintient A dans cette position à l'aide d'une petite pince à ressort.

Pour que l'argenture soit bonne, la cuve doit être inclinée légèrement (de 30° environ) sur la verticale, de manière que la face libre de la plaque G soit tournée vers le bas. De cette façon, les boues qui se forment vers la fin de l'argenture tombent au fond du vase et ne se déposent pas sur la plaque. On maintient la cuve inclinée, pendant tout le temps de l'opération du dépôt, en appuyant sa partie supérieure contre la paroi verticale d'un support solide quelconque.

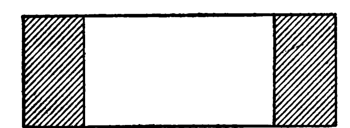
6. Dès que le liquide réducteur est versé dans le bain argentifère, celui-ci devient jaune, puis brun, puis noir; au bout de deux ou trois minutes, le dépôt d'argent commence et envahit bientôt toute la surface à recouvrir. On agite de temps en temps le bain, doucement, avec une baguette de verre, ou mieux avec un thermomètre qui sert en même temps à connaître la température, afin de renouveler les couches liquides qui baignent les parois. Après un temps variable entre sept et onze minutes, l'argenture est terminée, ce qu'on reconnaît à l'aspect du bain. Il faut alors retirer la plaque. Si on la laissait plus longtemps, quelques grains du précipité d'argent qui se forme alors dans toute la masse liquide pourraient s'attacher à la surface du dépôt. On retire donc la plaque, on la porte sous le robinet d'une fontaine d'eau distillée et on laisse couler sur elle, pendant deux ou trois minutes, un jet modéré qu'on évite de faire tomber de haut, afin de ne pas détériorer la couche d'argent. On détache ensuite la glace argentée de la plaque A qui la porte, on en essuie la tranche et la face postérieure, et on la promène quelques instants dans un grand verre plein d'eau distillée où on

peut même la laisser séjourner un peu, afin de la débarrasser complètement des dernières traces de liquide argentifère qu'elle a pu retenir. Il ne reste plus qu'à la sécher; pour cela, on l'appuie, par une extrémité, contre la paroi verticale d'un bloc de bois entouré de papier à filtrer, en ayant soin, comme toujours, de tourner la face argentée vers le bas, et l'on recouvre le tout d'une cloche pour éviter l'accès des poussières.

La plaque est sèche en quelques instants. Après ce séchage, elle ne peut plus être mouillée par l'eau.

7. Le séchage terminé, il faut encore épaissir le dépôt d'argent aux extrémités de la plaque afin de donner là, à l'argenture, la solidité nécessaire pour qu'on y puisse appliquer plus tard les électrodes qui amèneront le courant, quand on étudiera la conductibilité électrique de la couche. Pour cela, on fait des dépôts supplémentaires très épais à chaque extrémité, sur une longueur de 2^{cm} environ (*fig.* 2), en les plongeant successivement, pendant sept

Fig. 2.



ou huit minutes, dans un bain argentifère très concentré, mélangé à la quantité convenable de liqueur réductrice.

On lave ces extrémités après cette nouvelle argenture et l'on sèche comme précédemment; après cela, on colle sur la face postérieure de la lame une petite étiquette portant une lettre affectée d'un numéro [1].

La plaque est enfin placée dans une boîte où on l'in-

(1) J'ai fait plusieurs séries d'expériences sur la conductibilité des couches. Chaque série était représentée par une lettre et, dans une même série, les plaques étaient distinguées entre elles par un numéro écrit en indice à côté de la lettre.

cline, la face argentée tournée vers le bas, en l'appuyant contre la paroi. La boîte, soigneusement recouverte, est enfermée dans une armoire jusqu'au jour où l'on commencera les études de résistance.

On inscrit sur le cahier d'expériences, en regard de la lettre et du numéro qui désignent la couche, tous les renseignements possibles sur sa préparation : âge de la liqueur argentifère, degré de dilution du bain, température, durée d'immersion dans le bain, etc.

8. *Influence de la température du bain.* — La température du bain argentifère où se forme le dépôt d'argent a une très grande importance.

Vers 15° ou 16°, les couches obtenues sont souvent mauvaises; au-dessus de 17°, elles le sont toujours.

Pour les bains très étendus, qui doivent fournir des couches très minces (épaisseurs moindres que $60^{\mu\mu}$), la température ne doit pas dépasser 12° à 13°; on obtient d'excellents résultats à 11° et au-dessous; seulement, si la température est basse, le dépôt se forme plus lentement et l'opération doit durer plus longtemps.

Pour les bains de moyenne concentration, donnant des épaisseurs comprises entre $70^{\mu\mu}$ et $110^{\mu\mu}$ environ, la meilleure température est 12°.

Pour les bains très concentrés, la température doit être voisine de 14°,5; le dépôt est rapide et il faut agiter tout le temps. Les couches obtenues sont alors très bonnes, et leur épaisseur peut atteindre $170^{\mu\mu}$, limite qu'on ne peut guère dépasser. Si la température était inférieure à 13°, les dépôts seraient encore très bons, mais leurs épaisseurs seraient toujours beaucoup moindres. Ainsi, à 12°, même avec des bains très concentrés, l'épaisseur obtenue dépasse rarement $100^{\mu\mu}$.

La température du laboratoire où j'ai effectué mes argentures n'est jamais descendue au-dessous de 13°, même en hiver. Quand je voulais porter les bains argentifères à

des températures moindres, je refroidissais d'abord les liquides employés et je plongeais la cuve, pendant le dépôt, dans un vase contenant de l'eau amenée à la température voulue par addition de glace. J'ai pu ainsi réaliser d'excellentes argentures, même au plus fort de l'été.

9. *Limites des épaisseurs obtenues.* — Le procédé de préparation qui vient d'être décrit permet d'obtenir toutes les épaisseurs possibles depuis $20^{\mu\mu}$ jusqu'à $170^{\mu\mu}$ environ. Ces limites ont été très suffisantes pour l'étude des phénomènes que j'avais en vue.

Il n'est guère possible d'obtenir des dépôts plus épais. On ne le pourrait qu'en employant des liqueurs argentifères plus concentrées ou en superposant sur la même plaque plusieurs dépôts. Mais les couches obtenues ainsi sont fortement voilées ou tachées et ne peuvent être utilisées.

Les épaisseurs voisines de $20^{\mu\mu}$ sont préparées en étendant la liqueur argentifère d'environ dix fois son volume d'eau. Si l'on voulait obtenir des couches plus minces, il suffirait, au lieu de diluer davantage la liqueur argentifère, ce qui ne donnerait plus des dépôts d'une homogénéité suffisante, de diminuer la durée d'immersion : on obtient ainsi toutes les épaisseurs comprises entre $20^{\mu\mu}$ et o. La même méthode pourrait à la rigueur servir pour obtenir toute l'échelle des épaisseurs avec des bains très concentrés. Mais, dans la plupart des cas, les argentures préparées de cette manière ne sont pas d'une épaisseur uniforme.

10. *Remarques.* — L'ensemble des précautions que j'ai indiquées dans les paragraphes qui précèdent peut paraître un peu trop minutieux. De fait, au début de mes recherches, j'employais une technique plus sommaire et je réussissais quelquefois à obtenir de bonnes argentures. Mais souvent aussi les couches déposées se trouvaient tachées ou manquaient d'homogénéité, et cela presque

toujours sans cause apparente. C'est pour éviter ces nombreux échecs que j'ai été conduit à prendre successivement toutes les précautions que j'ai indiquées; je suis arrivé à réussir presque à coup sûr toutes mes argentures et, finalement, cette apparente complication m'a fait gagner du temps.

Le long séjour des plaques de glace dans la soude est indispensable pour obtenir des dépôts d'une épaisseur bien homogène. Après le lavage dans la soude, le long séjour des plaques dans l'acide azotique pur a pour but d'enlever les moindres traces de soude; si ce séjour est trop court, les dépôts d'argent, examinés par réflexion dans le verre, présentent fréquemment de petites taches blanchâtres.

Il est à peine besoin de faire remarquer pourquoi l'eau employée dans les divers lavages doit toujours être de l'eau distillée. L'eau de source ordinaire contient en effet, entre autres impuretés, des chlorures qui donneraient un léger précipité de chlorure d'argent au moment de l'immersion de la plaque dans le bain argentifère; les dépôts obtenus dans ces conditions sont toujours très mauvais : tachés et peu adhérents.

11. En se conformant soigneusement à la méthode que j'ai décrite, on obtient des couches d'argent excellentes. Leur face antérieure et celle qui est en contact avec le verre présentent un poli parfait. Quelquefois cependant, surtout quand il s'agit de couches très épaisses, la surface antérieure est recouverte d'un voile très léger qu'on n'aperçoit bien que par comparaison avec une autre couche d'un poli plus parfait; mais je me suis assuré que ce voile est d'une épaisseur tout à fait insensible et n'altère en rien les résultats obtenus dans l'étude de la conductibilité.

12. Examinées par transmission, les couches d'argent sont d'une couleur bleue caractéristique; cette couleur est plus ou moins foncée suivant l'épaisseur, ce qui permet

d'apercevoir immédiatement, sur une même plaque, des différences d'épaisseur assez faibles.

Les couches les plus épaisses paraissent opaques; cependant, on voit au travers le disque du Soleil sous la forme d'un cercle bleu. Les couches très minces ($40^{\mu\mu}$ environ) présentent une couleur très faible; au-dessous de cette épaisseur, la lumière est encore notablement absorbée par la couche, mais ce qui passe n'a plus de couleur sensible.

CHAPITRE II.

MESURE DES RÉSISTANCES.

13. *Disposition de l'appareil de mesure*. — Voici d'abord le procédé que j'emploie pour amener le courant dans une couche d'argent dont je veux étudier la conductibilité.

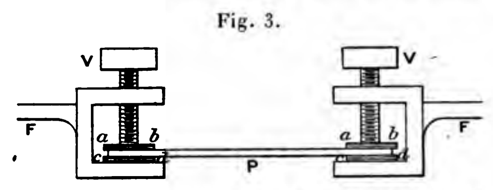
Chacune des extrémités de la plaque qui porte cette couche est serrée, à l'aide d'une pince à vis, entre deux petites plaques de cuivre bien planes (*fig.* 3). Ces dernières ont, en longueur et en largeur, à peu près les dimensions des dépôts d'argent supplémentaires faits aux extrémités de chaque plaque pour y augmenter la solidité de l'argenture (*voir* n° 7) précisément en vue de la mise en circuit.

Pour assurer un bon contact, les plaques de cuivre sont entourées de plusieurs épaisseurs de feuilles d'argent. On choisit pour cela des feuilles assez solides pour n'être pas déchirées par le serrage et assez souples cependant pour s'appliquer bien sur les surfaces pressées.

Aux deux pinces de serrage sont soudées deux grosses tiges de cuivre qui conduisent le courant. La plaque argentée et les pinces sont placées à l'intérieur d'un manchon de verre qui protège l'argenture contre les influences extérieures; ce manchon est fermé à ses extrémités par deux bouchons de liège traversés en leur centre par deux

tubes de verre dans lesquels passent les deux tiges de cuivre. Enfin, ces tiges sont recourbées à leur extrémité libre et plongent dans deux godets pleins de mercure. Le tout constitue l'une des branches d'un pont de Wheatstone; grâce au dispositif employé, la résistance comprise

Fig. 3.



P, plaque de glace argentée sur sa face inférieure.
ab, *cd*, petites plaques de cuivre recouvertes de feuilles d'argent.
V, pince à vis de serrage.
F, gros fil conduisant le courant.

entre les godets de mercure est due presque uniquement à la couche d'argent : la résistance des communications est à peu près négligeable. Cette condition, favorable aux mesures, n'est d'ailleurs pas indispensable, car la méthode adoptée pour déterminer la conductibilité de la lame d'argent élimine rigoureusement, comme on le verra, toutes les résistances parasites.

14. Avant d'entreprendre les mesures, je me suis assuré d'abord que les couches à étudier avaient une résistance définie. J'ai examiné l'influence des chocs et des étincelles de toute nature; je n'ai jamais constaté aucun des phénomènes que présentent les poudres métalliques; la résistance est restée invariable (1).

La résistance s'est de même montrée absolument indépendante de l'intensité du courant employé; cette intensité était prise assez faible pour ne pas échauffer la couche en expérience.

---

(1) Voir, au sujet de l'influence des étincelles, la note qui est au bas de la page 506.

La seule variation que j'ai constatée dans la résistance des couches étudiées est un faible et lent accroissement de cette résistance avec le temps. J'y reviendrai plus loin.

15. *Principe de la méthode employée.* — La quantité que je me suis proposé de mesurer, c'est, sur chaque couche d'argent, la *conductibilité superficielle,* c'est-à-dire l'inverse de la résistance ρ évaluée en ohms d'un carré supposé découpé en une région quelconque de la couche.

Une pareille résistance n'est déterminée que si l'on fixe la manière dont le courant traverse la petite aire ainsi découpée; le choix adopté est le suivant : on suppose les lignes équipotentielles parallèles entre elles et à deux des côtés opposés du carré, les lignes de flux étant parallèles aux deux autres côtés. Dans ces conditions, la valeur de ρ est indépendante de la grandeur du carré, la résistance d'un rectangle ne dépendant que du rapport des côtés.

La première idée qui vient à l'esprit pour déterminer ρ est de découper une bande étroite sur la lame, perpendiculairement aux petites plaques de cuivre terminales qui servent d'électrodes, et de mesurer la résistance de cette bande. Il suffit alors de mesurer sa longueur et sa largeur et l'on déduit de ces mesures, par un simple calcul de proportions, la résistance ρ cherchée.

Malheureusement, cette méthode si simple présente deux défauts graves qui la font rejeter.

En premier lieu, la résistance ainsi déterminée n'est qu'une valeur moyenne. Pour que le nombre obtenu ait un sens précis, il faut que l'épaisseur de la couche soit uniforme sur toute la longueur de la bande; or il est rare que cette uniformité soit suffisante, même pour les couches préparées avec le plus grand soin.

En second lieu, la résistance de la bande mesurée directement n'est pas la résistance exacte. Il faut lui faire subir une petite correction provenant de ce que les lignes de

courant, à leur sortie de la bande, se prolongent en s'épanouissant plus ou moins lentement dans les électrodes terminales. C'est une correction du même genre qu'il a fallu faire subir à la résistance de la colonne de mercure servant à la définition de l'ohm étalon.

Pour notre bande d'argent, la correction à chaque bout dépend de la largeur de la bande et aussi de la largeur et de l'épaisseur des électrodes. Le calcul pourrait être abordable si ces électrodes étaient d'épaisseur négligeable et d'une largeur indéfinie; mais ce n'est pas le cas de nos expériences. On pourrait, il est vrai, prendre la bande assez étroite pour que la correction pût être considérée comme négligeable; mais il serait alors très difficile de tracer des bandes dont la largeur fût suffisamment uniforme et surtout de mesurer cette largeur avec une précision suffisante.

16. J'ai employé un procédé par différence qui élimine rigoureusement la correction, quelle que soit son importance.

Soit (*fig.* 4, n° 1) une plaque argentée. ABCD, A'B'C'D' sont les dépôts épais des extrémités. A l'aide d'une pointe fine, on trace les lignes parallèles FF', GG' (*fig.* 4, n° 2) qui limitent une bande que l'on isole des parties adjacentes par des traits perpendiculaires EF, GH, E'F', G'H'.

On trace ensuite trois traits : LM, FL, MN parallèles, le premier aux grands côtés de la bande, les deux autres aux petits côtés (*fig.* 4, n° 3).

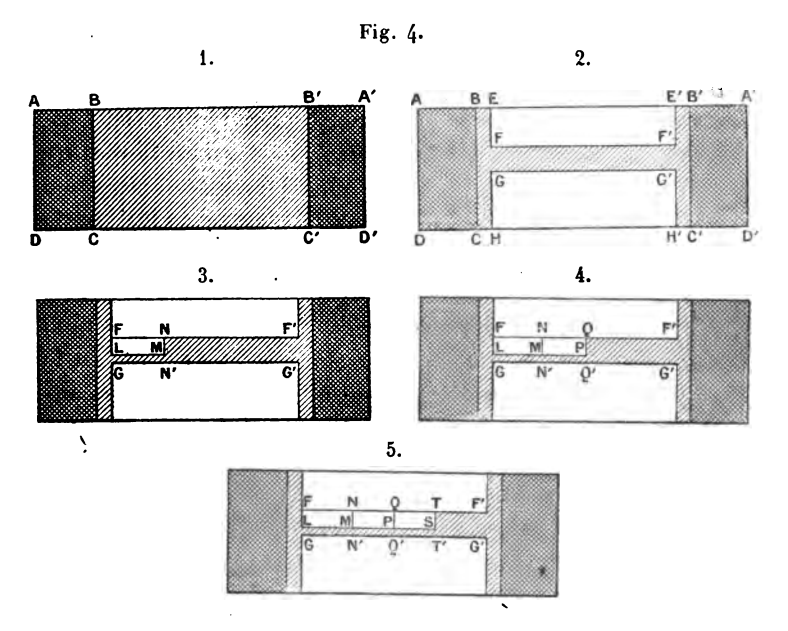
On met alors la lame en circuit; si l'on fait passer le courant, celui-ci ne traversera que les régions qui, dans la figure n° 3, sont couvertes de hachures. On mesure la résistance R_1 de la lame ainsi découpée.

On retire la lame du circuit et, par deux autres traits, l'un MP qui prolonge LM, l'autre PQ perpendiculaire (*fig.* 4, n° 4), on retire de la bande le rectangle MNPQ. On remet ensuite la lame en circuit; les hachures de la

figure n° 4 indiquent les régions que traversera le courant. Soit R_2 la nouvelle valeur de la résistance.

Voyons ce que représente la différence $R_2 - R_1$. Appelons N', Q' les points où les prolongements de MN et PQ couperaient la ligne GG'. On est passé de R_1 à R_2 en retirant, sur une longueur NQ de la bande primitive, une autre bande de largeur PQ; ou, si l'on veut, en remplaçant le rectangle NQQ'N' par le rectangle MPQ'N' de

Fig. 4.



même longueur et de largeur moindre. Soient r la résistance du premier rectangle et r' celle du second; on a évidemment

$$r' - r = R_2 - R_1.$$

On en déduit facilement la résistance ρ d'une aire carrée. Soient, en effet :

l, la longueur $NQ = MP$; a, la largeur NN' de la bande primitive; α, la largeur MN' de la bande restreinte.

On a

$$r = \rho \frac{l}{a}; \qquad r' = \rho \frac{l}{\alpha},$$

d'où

$$r' - r = R_2 - R_1 = \rho l \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{a} \right)$$

et enfin

$$\rho = \frac{R_2 - R_1}{l} \frac{a\alpha}{a - \alpha}.$$

Pour calculer ρ, il suffira maintenant de mesurer l, a et α.

On voit que cette méthode élimine rigoureusement toutes les résistances parasites (résistance des fils de communication, des électrodes, etc.). En particulier, la résistance de correction en MN′ (*fig.* 4, n° 3), dans la mesure de R_1, provenant du brusque changement de largeur en cet endroit, est compensée, dans la mesure de R_2, par la correction égale en PQ′.

17. Ce n'est pas le seul avantage de cette méthode. La valeur de ρ ainsi déterminée est relative à une région peu étendue de la couche : le rectangle N QQ′N′. C'est la seule qui doive être d'épaisseur uniforme; or, cette condition est toujours réalisée, pour une étendue aussi faible, grâce aux précautions prises dans la préparation des dépôts.

Enfin, la méthode qui vient d'être décrite se prête à un contrôle facile de l'exactitude des mesures. On peut, en effet, faire une seconde détermination de ρ en supprimant de la bande un deuxième rectangle QPST (*fig.* 4, n° 5) de même largeur que NN′Q′Q, mais que l'on peut prendre d'une longueur différente l'. Si l'on mesure alors la résistance R_3 de la lame, on a

$$\rho = \frac{R_3 - R_2}{l'} \frac{a\alpha}{a - \alpha}.$$

Cette formule fournit une deuxième valeur de ρ qui doit être identique à la première.

Sur toutes les couches que j'ai étudiées, j'ai fait ces deux déterminations de ρ et j'ai toujours obtenu deux valeurs très concordantes ; j'indiquerai plus loin les nombres.

18. *Découpage des bandes.* — De toutes les opérations nécessaires pour le calcul de ρ, la plus délicate est le découpage des bandes et des rectangles.

Les lignes FF′, GG′, LS (*fig.* 5) doivent être tracées bien droites et bien parallèles; toutes les autres doivent leur être perpendiculaires ou au moins être bien parallèles entre elles. Voici comment on y parvient.

On porte la lame argentée sur le banc de la machine à diviser où on l'assujettit à peu près parallèlement à la

Fig. 5

vis. On trace ensuite à l'aide du burin un repère rectiligne *d* (1) sur une des extrémités épaissies ABCD de la couche; puis on relève le burin et l'on fait avancer le chariot; quand celui-ci arrive devant l'autre extrémité A′B′C′D′ de la couche, on abaisse de nouveau le burin et, par le jeu de la vis, on trace un second repère rectiligne *d′* dans le prolongement du premier. Ces deux repères déterminent la position qu'on donnera à l'un des côtés FF′ de la bande. On détermine de la même façon les positions des lignes LS et GG′ par deux autres couples de repères *e*, *e′*

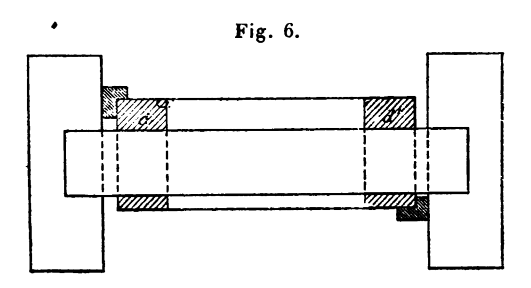
(1) Pour cela, on maintient le burin appliqué contre la lame et l'on fait tourner la vis; le chariot avance et la pointe du burin trace la petite droite *d* parallèlement à l'axe de la vis.

et f, f'. Les trois directions ainsi définies sont bien parallèles entre elles.

Après cela, on dispose la plaque argentée sur le banc de la machine, dans une direction perpendiculaire à la précédente (on s'aide, pour cela, d'une équerre). Puis on trace, toujours à l'aide du burin, deux repères rectilignes *bc*, *b'c'*, dans le prolongement l'un de l'autre, près des bords de la plaque; ils déterminent une direction parallèlement à laquelle on tracera, en se servant d'une équerre, tous les petits côtés des rectangles FL, NM, QP, etc.

Tous les repères ainsi marqués vont servir au tracé des lignes nécessaires. Pour effectuer ce tracé, on porte la plaque sur une planchette de bois et on l'y assujettit à l'aide de petits taquets. On trace alors les lignes voulues à l'aide d'une pointe d'aiguille; l'aiguille portée par un manche est guidée par une règle d'acier dont la tranche a été soigneusement planée. Afin de ne pas détériorer la couche d'argent, la règle ne doit pas reposer directement sur elle; on l'appuie sur deux plaques de verre légèrement plus épaisses que la plaque argentée et placées de chaque côté de celle-ci (*fig.* 6).

Fig. 6.



On se rend compte aisément, d'après ces indications, du mode opératoire.

19. Toutes ces opérations, bien simples dans leur principe, sont assez délicates à réaliser. Le plus difficile est de raccorder exactement les lignes qui doivent se rencontrer.

Un exemple entre autres : quand on forme le rectangle FLMN (*fig.* 4, n° 3), les lignes LM et NM doivent être exactement arrêtées à leur point d'intersection M. Si un mouvement nerveux de la main qui manœuvre l'aiguille prolonge la ligne qu'on trace au delà du point voulu, la plaque est gâtée. C'est là une cause de grande perte de temps.

Quand les lignes voulues sont tracées, on les examine avec soin à la loupe afin de s'assurer qu'elles se raccordent convenablement et qu'elles isolent bien du reste de la couche les bandes et les rectangles.

Je n'ai gardé que les plaques pour lesquelles j'ai réussi à mener ces opérations à bien. On jugera tout à l'heure à quel degré d'exactitude je suis parvenu.

20. *Mesure des dimensions des rectangles.* — Les quantités à mesurer pour les rectangles MNPQ et PQTS sont : 1° les longueurs l et l' de ces rectangles; 2° la largeur moyenne a de la bande primitive FF′G′G (*fig.* 4, n° 5) sur toute la longueur de chaque rectangle; 3° la largeur moyenne α de la bande restreinte LSS′G, dans les mêmes conditions.

Toutes ces quantités ont été mesurées avec la machine à diviser. On a fait plusieurs mesures de chacune d'elles et l'on en a pris les moyennes. Pour la largeur a, par exemple, on a fait deux mesures à chaque extrémité de chaque rectangle; en tout, pour chaque rectangle, quatre mesures dont on a pris la moyenne. Même chose pour la détermination de α. On élimine ainsi le faible défaut de parallélisme des côtés des bandes.

Il est nécessaire de mesurer a et α pour chacun des deux rectangles séparément. Si la ligne PS prolongeait rigoureusement la ligne MP, ce serait inutile, car les deux valeurs de a, comme les deux valeurs de α, seraient égales; mais le prolongement n'est pas rigoureux et l'égalité de ces deux valeurs n'a pas absolument lieu. La différence est

très faible, de sorte que les corrections de résistance aux bouts QP (*fig.* 4, n° 4) et TS (*fig.* 4, n° 5) se compensent néanmoins suffisamment.

Voici, pour donner une idée de la précision des tracés, les nombres obtenus avec l'une des couches que j'ai étudiées. Ces nombres expriment des millimètres.

	Premier rectangle.		Deuxième rectangle.	
	a.	*α.*	*a.*	*α.*
Première extrémité....	3,623	1,046	3,632	1,085
»	3,630	1,046	3,644	1,085
Deuxième extrémité...	3,618	1,030	3,648	1,073
» ...	3,620	1,031	3,650	1,088
Moyennes	3,623	1,038	3,644	1,083

21. *Influence du temps. — Corrections.* — J'ai dit (n° 14) que la résistance de chaque couche augmente en général légèrement et continûment avec le temps. Cette variation est très lente; au bout de plusieurs jours, elle n'est encore qu'une petite fraction de la résistance totale. Elle n'est d'ailleurs pas proportionnelle au temps; assez rapide dans les heures qui suivent la première mesure, elle se ralentit beaucoup ensuite et devient à peu près insensible au bout d'une quinzaine de jours.

L'ensemble des mesures nécessaires au calcul de ρ dure à peu près une heure; la variation relative de la résistance pendant ce temps-là est négligeable devant chacune des résistances mesurées R_1, R_2, R_3, au degré de précision sur lequel on peut compter pour ρ; mais elle ne l'est pas en général devant les différences $R_2 - R_1$, $R_3 - R_2$, qui seules interviennent dans le calcul de ρ.

Prenons, par exemple, les deux mesures R_1 et R_2; la seconde est faite de dix à vingt minutes après la première. Pendant ce temps, qui est employé à découper le rectangle MNQP, la résistance spécifique a un peu augmenté. Pour en tenir compte, on mesure, avant chaque découpage

de rectangle, la quantité dont varie, pendant un nombre connu de minutes, la résistance totale de la couche; on en déduit la quantité η dont elle doit varier pendant la durée du découpage : c'est la correction cherchée.

J'ai toujours pris les différences $R_2 - R_1$, $R_3 - R_2$ assez fortes pour que les corrections à faire n'en fussent qu'une faible fraction. (Cette fraction n'a presque jamais dépassé $\frac{1}{50}$.)

22. *Remarques.* — I. Les mesures de résistance ont été faites sur chaque couche huit jours après sa préparation; voici pourquoi : une couche qui vient d'être préparée subit une modification lente dans les premiers jours qui suivent; elle arrive ensuite à un état stable qu'on peut considérer comme acquis au bout de sept ou huit jours. Ce phénomène avait été déjà observé par Quincke ([1]) et M. Meslin ([2]), lors de leurs études sur les propriétés optiques des lames d'or et d'argent. J'aurai à y revenir plus loin.

II. Dans l'intervalle des mesures de R_1, R_2, R_3, on retire du circuit la lame étudiée pour effectuer le découpage des rectangles; on l'y remet au moment de chaque mesure. Il est important que les électrodes soient, chaque fois, replacées de la même façon, de manière à recouvrir toujours la même portion des extrémités de la couche. Dans ce but, on trace à l'avance, à ces extrémités, des repères qui marquent la position des petites plaques de cuivre servant d'électrodes. Pour s'assurer que cette précaution est suffisante, on fait une mesure de résistance, on retire la lame immédiatement après et on la remet aussitôt; une deuxième mesure de résistance faite à ce moment donne exactement le même résultat que la première.

23. *Marche d'une expérience complète.* — Je résume

([1]) QUINCKE, *Pogg. Ann.*, t. CXIX, p. 368; 1863.

([2]) MESLIN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XX, p. 121; 1890.

brièvement la marche des opérations à faire pour déterminer ρ.

La lame est retirée, huit jours après sa préparation, de la boîte où on l'avait enfermée à ce moment. On la porte sur le banc de la machine à diviser et l'on marque les repères qui doivent servir au tracé des bandes et des rectangles.

On fait ensuite le découpage indiqué par la *fig.* 4, n° 3; on marque, aux extrémités, les repères qui doivent fixer la position des électrodes.

On met la lame en circuit et l'on fait une première mesure de R_1. On retire la lame du circuit; quelques minutes après, on l'y remet et l'on fait une deuxième mesure de R_1.

On retire la lame; on découpe le premier rectangle MNQP; on la remet en circuit et l'on fait, comme précédemment, une double mesure de R_2.

On découpe le deuxième rectangle QPTS et l'on fait une double mesure de R_3.

On mesure enfin les longueurs et les largeurs (l, a, α) avec la machine à diviser.

De toutes ces données, on déduit deux valeurs de ρ qui doivent concorder.

24. *Précision dans la mesure de* ρ. — La concordance des deux valeurs de ρ obtenues pour chaque couche légitime les procédés employés pour les déterminer. L'écart entre ces deux valeurs donne une mesure de la précision des expériences.

Voici les nombres fournis par les couches conservées :

Numéros des couches.	Première valeur de ρ.	Deuxième valeur de ρ.	Différence relative.	Épaisseurs en μμ.
p_{14}	2,93	2,75	$\frac{1}{16}$	42
p_{24}	0,965	0,952	$\frac{1}{74}$	52
p_{32}	0,730	0,742	$\frac{1}{61}$	60
p_{50}	0,724	0,704	$\frac{1}{35}$	61
p_{29}	0,618	0,630	$\frac{1}{52}$	70
p_{23}	0,514	0,530	$\frac{1}{32}$	75
p_{31}	0,405	0,388	$\frac{1}{23}$	94
p_{42}	0,316	0,315	$\frac{1}{315}$	106
p_{25}	0,232	0,225	$\frac{1}{32}$	134
s_{39}	7,19	6,96	$\frac{1}{31}$	38
s_{3}	3,27	3,33	$\frac{1}{55}$	40
s_{17}	2,76	2,88	$\frac{1}{23}$	41
s_{5}	1,49	1,54	$\frac{1}{30}$	46
s_{31}	0,861	0,895	$\frac{1}{26}$	55
s_{40}	0,851	0,872	$\frac{1}{43}$	55
s_{42}	0,775	0,784	$\frac{1}{86}$	58
s_{41}	0,713	0,724	$\frac{1}{70}$	59
s_{21}	0,570	0,560	$\frac{1}{56}$	68
s_{20}	0,484	0,493	$\frac{1}{54}$	72
s_{29}	0,427	0,436	$\frac{1}{48}$	80
s_{18}	0,369	0,374	$\frac{1}{74}$	94
s_{28}	0,288	0,289	$\frac{1}{288}$	106
s_{26}	0,178	0,185	$\frac{1}{26}$	159
s_{25}	0,173	0,176	$\frac{1}{58}$	167

On voit que, en général, l'écart relatif des deux valeurs de ρ est inférieur à $\frac{1}{25}$; on peut admettre que la moyenne est exacte à $\frac{1}{50}$. C'est une précision assez grande pour ce genre de mesures si l'on considère le grand nombre de déterminations distinctes nécessaires pour calculer ρ. D'autre part, si homogènes que soient les couches, leurs irrégularités sont de l'ordre du μμ. Or $1^{\mu\mu}$ est $\frac{1}{160}$ de la plus grande des épaisseurs des couches précédentes et $\frac{1}{38}$ de la plus faible; on voit l'influence que peuvent avoir des aspérités de $1^{\mu\mu}$ ou $2^{\mu\mu}$.

Je n'ai pas tenu compte des variations de température au cours des expériences faites sur une même lame, leurs effets étant négligeables au degré de précision des résultats.

CHAPITRE III.

MESURE DES ÉPAISSEURS.

I. — Généralités.

25. *Deux types de méthodes pour mesurer l'épaisseur d'une lame mince.* — Les méthodes que l'on peut employer pour mesurer l'épaisseur d'une lame mince sont de deux sortes : 1° méthode des pesées; 2° méthodes optiques.

La méthode des pesées employée par divers expérimentateurs, parmi lesquels je citerai M. Meslin [1], ne convenait évidemment pas ici; je ne la cite que pour mémoire.

26. J'ai donc eu recours aux méthodes optiques. Il y en a de diverses sortes. Toutes sont fondées sur un phénomène d'interférence par réflexion ou par transmission. Je me suis arrêté à des méthodes qui utilisent l'interférence de rayons réfléchis, comme c'est le cas, par exemple, des anneaux de Newton ordinaires à centre noir.

Ces méthodes supposent que l'on connaisse le changement de phase des vibrations lumineuses par réflexion sur les deux faces de la lame mince.

27. *Cas des corps transparents.* — Le changement de phase produit par la réflexion à la surface de séparation de deux milieux n'est connu avec certitude que dans le cas des corps *transparents*, et encore si l'on a soin d'opérer au voisinage de l'incidence normale. Il est alors égal à 0° ou à π; à 0° si l'indice du second milieu est inférieur à celui du premier, et à π dans le cas contraire.

---

[1] MESLIN, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XX; 1890.

28. *Cas des métaux.* — Si la réflexion se produit à la surface d'une plaque métallique polie, le changement de phase n'est ni 0° ni π. Même dans le cas de l'incidence normale, le changement de phase n'est pas très bien déterminé et semble varier considérablement avec l'état de la surface. Il y a plus : le signe même du changement de phase par réflexion métallique n'est pas certain.

Bref, il n'y a pas de bonne méthode optique directe pour mesurer l'épaisseur d'une couche métallique mince; il faut donc tourner la difficulté. On y a réussi jusqu'ici dans un seul cas : celui des couches d'argent.

29. *Cas de l'argent.* — La mesure de l'épaisseur d'une lame mince d'argent se ramène à la mesure de l'épaisseur d'une lame mince transparente. C'est *Fizeau* (1) qui a eu la première idée de cet artifice lequel consiste à soumettre la couche d'argent à l'action de la vapeur d'iode. L'argent est transformé en iodure d'argent, corps *transparent* (2). C'est l'épaisseur d de l'iodure que l'on mesure directement; on en déduit l'épaisseur ε de l'argent par une formule qu'il est facile d'établir.

La transformation n'altère ni la longueur, ni la largeur de la couche. Si donc nous appelons

Ag et δ... le poids proportionnel et la densité de l'argent (3)
AgI et δ'... les mêmes quantités pour l'iodure d'argent,

nous aurons

$$\frac{\varepsilon}{d} = \frac{\delta'}{\delta} \cdot \frac{\text{Ag}}{\text{AgI}}.$$

En adoptant, comme Wiener (*loc. cit.*), les données

---

(1) Fizeau, *Comptes rendus*, t. LII, p. 274; 1861.

(2) Wiener a aussi utilisé la transformation de l'argent en sulfure, mais l'emploi du sulfure est moins commode que celui de l'iodure.

(3) On suppose ici aux couches minces la même densité qu'au corps pris en masse. *Voir* plus loin, n° 65, ce que je dis sur ce point.

numériques suivantes :

$$Ag = 108; \quad \delta = 10,62; \quad AgI = 235; \quad \delta' = 5,712,$$

la formule précédente devient

$$(1) \qquad \varepsilon = 0,247\, d.$$

30. Le problème est donc ramené à celui-ci : déterminer l'épaisseur d d'une lame mince d'iodure d'argent portée par une plaque de verre. Trois méthodes peuvent être employées. Dans la première, due à Fizeau (*loc. cit.*), on détermine l'épaisseur d'air équivalente optiquement à celle d'iodure que l'on veut mesurer; dans la deuxième, due à Wernicke ([1]), on fait tomber un faisceau de lumière blanche normalement sur la lame d'iodure et l'on analyse au spectroscope la lumière réfléchie. On obtient un spectre cannelé; de la position des franges on déduit l'épaisseur cherchée. Ces deux méthodes supposent connu l'indice de réfraction de l'iodure d'argent. Dans la troisième méthode, employée par Wiener, la connaissance de cet indice est inutile ou du moins n'intervient que dans un terme de correction, ce qui est très avantageux; l'épaisseur de la lame d'iodure est obtenue par la différence des épaisseurs de deux lames minces d'air.

De ces trois méthodes ([2]), je n'ai retenu que la première et la troisième, en les modifiant de la manière que je vais indiquer. J'ai dû rejeter la deuxième (méthode de Wernicke); elle ne peut s'appliquer qu'aux lames dont l'épaisseur est supérieure à une certaine limite; l'épaisseur de la plupart de celles que j'avais à étudier était inférieure à cette limite.

([1]) WERNICKE, *Pogg. Ann.*, Ergbd. VIII, p. 68; 1877.
([2]) Quincke en a indiqué une quatrième dont je ne parle pas parce qu'elle est trop peu précise.

II. — Méthode applicable seulement aux très petites épaisseurs.

31. La méthode que je vais décrire a été indiquée, sous la forme même où je l'emploie, par M. Meslin ([1]). Elle a pour point de départ la méthode de Fizeau dont j'ai parlé plus haut.

En un point de la couche d'argent, tout près de la région où l'on veut mesurer l'épaisseur, on dépose un grain d'iode. Sous l'influence de ses émanations, on voit se développer des anneaux colorés dus à l'iodure d'argent formé; ces anneaux s'élargissent rapidement. Au bout de quelques instants, la région occupée par le grain d'iode et une plage d'une certaine étendue autour de lui sont devenues tout à fait transparentes; cela indique que la transformation en iodure y est complète. Quand cette plage transparente a envahi toute la région à étudier, on fait tomber le grain d'iode. Sur la plaque se trouve alors une plage centrale uniquement formée d'iodure d'argent; elle présente en lumière réfléchie une coloration due à sa faible épaisseur, et cette coloration est uniforme si l'épaisseur l'est elle-même. La transformation en iodure, autour de cette plage, n'est que partielle; l'épaisseur de l'iodure décroît à partir de là jusqu'aux points éloignés, où elle est nulle, les vapeurs d'iode ne les ayant pas atteints; c'est à cette décroissance de l'épaisseur que sont dus les anneaux colorés qui entourent la plage centrale.

C'est l'épaisseur d de la plage centrale qu'il s'agit de mesurer; on la déduit de la coloration que présente cette plage, lorsqu'on l'examine par réflexion sous l'incidence normale. On se sert pour cela de la table des couleurs présentées par les anneaux de Newton en lumière réfléchie. Ce sont bien les anneaux de Newton à centre noir qu'il

([1]) MESLIN, *Ann. de Ch. et de Phys.*, 6e série, t. XX, p. 89 et suivantes; 1890.

faut choisir, puisque l'indice de l'iodure d'argent (2,2 environ) est supérieur à ceux de l'air et du verre entre lesquels la lame mince est ici comprise.

Si l'on appelle e l'épaisseur d'air, lue dans la Table de Newton, qui correspond à la coloration observée pour l'épaisseur d d'iodure, et n l'indice moyen de l'iodure, on a

$$d = \frac{e}{n}.$$

Le point délicat est d'apprécier exactement cette coloration et de ne pas se tromper sur *l'ordre* d'interférence auquel elle correspond. On se sert, pour éviter toute erreur, de la succession des couleurs que présentent les anneaux qui entourent la plage centrale.

Ici se place une remarque très importante faite par M. Meslin : si l'on examine par réflexion les anneaux d'iodure, on remarque qu'à partir des points éloignés de la plage centrale jusqu'à celle-ci, c'est-à-dire dans le sens des épaisseurs croissantes d'iodure, les couleurs se succèdent comme celles des anneaux de Newton à centre blanc (anneaux transmis). Tout se passe comme si la lumière, en se réfléchissant dans l'iodure sur la couche d'argent sous-jacente, éprouvait une *perte de phase* égale à π. Nous avons vu qu'au contraire la perte de phase dans l'iodure sur le verre est nulle, et qu'ainsi la coloration de la plage qui repose directement sur le verre doit être cherchée dans le Tableau relatif aux anneaux de Newton à centre noir. Sur le contour de la plage centrale, là où l'épaisseur de l'argent, sans être tout à fait nulle, est extrêmement faible, on observe un étroit liséré dont la coloration n'appartient à aucune des deux séries d'interférences à centre blanc et à centre noir. Elle forme la transition entre les couleurs des deux séries qui correspondent à une même épaisseur d'iodure très voisine de celle de la plage centrale.

32. Ces remarques faites, on conçoit facilement comment

on procède à la mesure de l'épaisseur d que l'on a en vue. Je vais préciser sur un exemple en priant le lecteur de se reporter au double Tableau des interférences de Newton, tel qu'il a été dressé par Quincke d'après Brucke et Wertheim ([1]).

L'exemple annoncé se rapporte à l'une des lames que j'ai étudiées.

Couche S_5.

Couleurs des anneaux en commençant par le plus éloigné de la plage centrale........	Blanc. Blanc brunâtre. Brun. Rouge clair. Carmin. Violet sombre. Indigo. Bleu. Blanc bleuâtre. Jaune d'or. Carmin. Pourpre. Étroit liséré gris bleu.
Couleur de la plage centrale...	Vert jaunâtre.

Les couleurs des anneaux se succèdent bien comme pour les anneaux de Newton à centre blanc. Si l'on se reporte au Tableau et qu'on suive la colonne des anneaux transmis jusqu'au pourpre, puis qu'on passe à la colonne des anneaux réfléchis, on trouve bien, dans la ligne suivante, le vert jaunâtre, couleur de la plage centrale de notre lame d'iodure. Le liséré gris bleu correspond à la transition entre les deux séries d'interférences complémentaires.

Nous devons donc admettre que l'épaisseur d'air e, optiquement équivalente à notre épaisseur d'iodure, est

([1]) QUINCKE, *Pogg. Ann.* Bd. CXXIX, p. 180. *Voir* aussi le *Guide de Physique pratique* de Kohlrausch (traduction française, p. 372).

421$^{\mu\mu}$, nombre inscrit dans le Tableau en regard du vert jaunâtre.

En prenant comme indice de l'iodure la valeur 2,25 qui correspond aux radiations moyennes du spectre, on a

$$d = \frac{e}{2,25}$$

et

$$\varepsilon = \frac{e}{2,25} \times 0,247 = \text{approximativement } 46^{\mu\mu}.$$

33. Remarque. — Les colorations précédentes sont observées sous une incidence à peu près normale, la face argentée et iodurée tournée vers l'œil. Si l'on retourne la lame, de manière à observer les interférences par réflexion au travers de la plaque de glace, on aperçoit la plage centrale colorée comme précédemment; on aperçoit en outre quelques-uns des anneaux de l'iodure au travers de la couche d'argent qui les sépare du verre (les anneaux un peu éloignés ne sont évidemment pas visibles à cause de l'opacité de l'argent). On constate alors que ces anneaux présentent, à partir de la plage centrale, la suite des couleurs qui précèdent immédiatement celle de cette plage, dans le Tableau des interférences à centre noir de Newton (1). Il n'y a donc pas ici la discontinuité qui se présentait dans le cas précédent. Cette circonstance est très favorable à la détermination précise de la coloration de la plage centrale. Voici, par exemple, la suite observée dans ces conditions pour la couche précédente S_8 :

Plage centrale.........	Vert jaunâtre.
En s'en écartant progressivement.......	Vert clair.
	Bleu verdâtre.
	Bleu.
	Indigo.
	Violet.
	....

(1) Cela a lieu du moins pour toutes les couches dont l'épaisseur totale dépasse 25$^{\mu\mu}$.

34. Telle que nous venons de la décrire, la méthode précédente comporte une grande sensibilité, tant que l'épaisseur de l'argent ne dépasse pas $60^{\mu\mu}$ à $70^{\mu\mu}$. Au delà de $70^{\mu\mu}$, les colorations deviennent plus ternes, partant, plus difficiles à apprécier. En outre, les colorations observées ne correspondent plus exactement à celles du Tableau de Newton. Cela tient à la dispersion de l'iodure d'argent, laquelle intervient d'une façon notable à partir des interférences du troisième ordre : on ne peut plus alors obtenir que des évaluations grossières. Même, quand les couches sont très épaisses, il faut opérer en lumière monochromatique et, à l'exemple de Fizeau, compter le nombre d'anneaux noirs qui entourent la plage centrale. La valeur de e n'est connue, dans ce cas, qu'à $\frac{\lambda}{4}$ près ; celle de d ne l'est donc qu'à $\frac{\lambda}{4n}$ près.

En résumé, la méthode qui précède, à laquelle je conserverai, pour abréger le langage, le nom de *méthode de Fizeau*, fournit de bons résultats pour les couches dont l'épaisseur ne dépasse pas $70^{\mu\mu}$ environ. Pour les épaisseurs plus grandes, elle ne donne rien de précis, mais elle fournit deux limites entre lesquelles l'épaisseur est sûrement comprise. Je montrerai comment on peut utiliser cette indication en vue de mesures exactes.

La méthode que je vais décrire maintenant est précise et générale. Le principe en est dû à *Wiener*. Cette méthode et celle de Fizeau se contrôlent mutuellement aux petites épaisseurs.

III. — Méthode applicable à toutes les épaisseurs.

35. *Principe de la méthode de Wiener* (1). — La couche d'argent étant complètement transformée en iodure,

(1) WIENER, *Wied. Ann.*, t. XXXI ; 1887.

on trace une ligne droite dans la région qu'on veut étudier; on enlève l'iodure d'un côté de cette ligne de façon à bien dénuder le verre et à limiter l'iodure restant par un bord net. Sur la lame ainsi préparée, on pose une lame de glace que l'on maintient appliquée contre la précédente de manière à déterminer entre les deux lames une couche mince d'air qui éprouve une brusque discontinuité d'épaisseur sur le bord de l'iodure.

Pour procéder à la mesure, Wiener emploie la lumière blanche et opère sous l'incidence normale. Le système des deux lames est placé tout près de la fente d'un spectroscope, la lame iodurée située derrière l'autre et de manière que le bord de l'iodure soit perpendiculaire à la direction de la fente. Le dispositif est très semblable à celui qu'avait employé Wernicke pour ses analyses spectrales d'interférences. Le collimateur porte une glace inclinée à 45° sur l'axe du tube; la lumière arrive par une ouverture latérale, est renvoyée par cette glace au travers de la fente sur le système des deux lames, s'y réfléchit normalement, rentre dans le collimateur, traverse la glace puis la lentille collimatrice et ensuite les prismes, et est reçue dans la lunette où l'on examine le spectre cannelé formé.

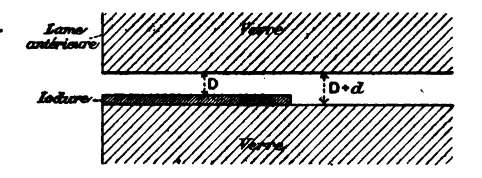
En réglant convenablement la hauteur du système des lames, on voit dans le spectre deux parties séparées par une ligne horizontale nette qui correspond au bord de l'iodure et deux systèmes de franges séparés par cette ligne et déplacés l'un par rapport à l'autre. L'un des systèmes est dû à la couche d'air la plus épaisse, l'autre à la plus mince qui est comprise entre la glace antérieure et la lamelle d'iodure. En modifiant le serrage des lames l'une contre l'autre, on amène facilement les franges à être perpendiculaires à la ligne de coupure.

36. Appelons :

d, l'épaisseur de l'iodure au voisinage de la ligne de coupure ;

D et D + d, les épaisseurs de la couche mince d'air de part et d'autre de ce bord (*fig.* 7);

Fig. 7.



$p, p+1, p+2, \ldots$ les numéros d'ordre des franges;
$\lambda_p, \lambda_{p+1}, \lambda_{p+2}, \ldots$ les longueurs d'onde des franges noires dues à la couche d'air la plus épaisse (D + d);
$\lambda'_p, \lambda'_{p+1}, \lambda'_{p+2}, \ldots$ les longueurs d'onde des franges noires dues à la couche d'air la plus mince (D).

On a

$$\text{1}^{\text{er}} \textit{ système. } 2(D+d) = p\lambda_p = (p+1)\lambda_{p+1} = (p+2)\lambda_{p+2} = \ldots$$
$$\text{2}^{\text{e}} \textit{ système.. } 2D \qquad = p\lambda'_p = (p+1)\lambda'_{p+1} = \ldots.$$

Wiener pointe toutes les franges du premier système, en conclut les valeurs des λ et des p, et prend, comme valeur de $2(D+d)$, la moyenne de tous les produits $(p+q)\lambda_{p+q}$. Le pointé des franges du second système lui fournit de même la valeur de 2D. Par différence, il obtient $2d$.

37. Appliquée de cette façon, la méthode de Wiener présente plusieurs inconvénients. En premier lieu, la lumière réfléchie par les lames et analysée par le spectroscope ne provient pas uniquement des rayons qui ont pris part aux interférences : elle contient aussi ceux qui se sont réfléchis sur la face antérieure de la première lame de verre et ceux qu'a renvoyés la face postérieure de la deuxième. Les franges sont donc noyées de lumière parasite. Pour remédier à cet inconvénient, il est nécessaire d'opérer sous une incidence oblique. En second lieu, le

calcul des numéros d'ordre ne donne pas des résultats certains. Le numéro d'ordre p d'une frange donnée est un nombre entier; on sait comment on le détermine d'après des pointés de franges si l'on a eu soin, auparavant, de *graduer le spectroscope en longueurs d'onde*. Comme les pointés sont toujours affectés d'erreurs, l'incertitude sur p peut dépasser une unité, même pour des valeurs de p assez faibles.

Cette difficulté peut être tournée, comme l'a montré M. S. Bloch (¹) dans le cas où les couches sont suffisamment épaisses. Il arrive alors, en plusieurs régions du spectre, qu'une frange d'un système prolonge exactement une frange de l'autre (on dit qu'en ces régions il y a *coïncidence*). Connaissant les longueurs d'onde des franges relatives à deux coïncidences successives, il est facile de déduire avec précision l'épaisseur de la lamelle à mesurer. Je n'insiste pas sur ce point car aucune des couches que j'ai étudiées ne s'est trouvée assez épaisse pour fournir plus d'une coïncidence dans tout le spectre.

38. *Modification apportée à la méthode de Wiener.* — Voici comment j'ai modifié le dispositif de Wiener, tout en conservant le principe de sa méthode.

Je reprends les notations indiquées précédemment. Soient deux franges consécutives du premier système (couche d'air d'épaisseur $D + d$), p et $p + 1$ leurs numéros d'ordre, λ_p et λ_{p+1} leurs longueurs d'onde (*fig.* 8).

Soit, en outre, $p - q$ l'ordre de la frange du deuxième système (couche d'air d'épaisseur D) dont la longueur d'onde λ'_{p-q} est comprise entre λ_p et λ_{p+1}. Supposons enfin que l'on opère sous l'incidence α. On a

$$2(D + d)\cos\alpha = p\lambda_p = (p + 1)\lambda_{p+1},$$
$$2D\cos\alpha = (p - q)\lambda'_{p-q},$$

(¹) S. Bloch, Thèse, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7ᵉ série, t. XII; 1897.

d'où

$$(1)\quad 2d\cos\alpha = p\lambda_p - (p-q)\lambda'_{p-q} = q\lambda'_{p-q} + p(\lambda_p - \lambda'_{p-q}).$$

Nous allons évaluer λ'_{p-q} en fonction de λ_p.

Fig. 8.

Supposons que les franges soient assez serrées pour que p soit grand (au moins 150, au voisinage de la raie D) et qu'on pointe ces franges avec une lunette munie d'un oculaire micrométrique. Appelons δ le nombre de divisions dont il faut tourner le tambour du micromètre pour passer de la frange λ_p à la frange λ_{p+1} ; soit x la distance, évaluée de même en divisions du tambour, qui sépare les franges λ_p et λ'_{p-q}.

Les franges étant serrées, on peut admettre que l'on a

$$\frac{x}{\delta} = \frac{\lambda_p - \lambda'_{p-q}}{\lambda_p - \lambda_{p+1}}.$$

Cela revient à assimiler à une droite la courbe de graduation du spectroscope entre les franges λ_p et λ_{p+1}.

Or, on a aussi

$$p\lambda_p = (p+1)\lambda_{p+1},$$

ou bien

$$(1')\qquad \lambda_p - \lambda_{p+1} = \frac{\lambda_p}{p+1}$$

et, par suite,

$$\lambda'_{p-q} = \lambda_p\left(1 - \frac{x}{\delta}\,\frac{1}{p+1}\right).$$

La formule (1) peut donc s'écrire

$$(2)\qquad 2d\cos\alpha = \lambda_p\left(q + \frac{p-q}{p+1}\,\frac{x}{\delta}\right).$$

Pour connaître d, il suffira de mesurer λ_p, q, $\frac{p-q}{p+1}$, x, δ, α. Je parlerai des mesures de x, δ, α après avoir décrit les appareils. J'indique tout de suite comment on détermine λ_p, q, $\frac{p-q}{p+1}$.

39. *Détermination de* λ_p. — Wiener effectuait ses mesures dans toute l'étendue du spectre. J'ai préféré les faire toujours dans la même région. J'ai choisi le voisinage de la raie D; on en verra plus loin la raison.

On repère la position de la raie D et l'on choisit comme frange λ_p celle qui en est la plus voisine. On prend alors comme valeur de λ_p, dans la formule fondamentale (2), la longueur d'onde $589^{\mu\mu}$ de la raie D elle-même. L'erreur absolue commise ainsi est évidemment moindre que la demi-différence $\frac{1}{2}(\lambda_p - \lambda_{p+1})$ des longueurs d'onde de deux franges consécutives. L'erreur relative est donc inférieure à $\frac{\lambda_p - \lambda_{p+1}}{2\lambda_p}$, c'est-à-dire, en vertu de la formule (1'), à $\frac{1}{2(p+1)}$. Or, j'ai toujours pris les franges assez serrées pour que p fût au moins égal à 150; l'erreur relative sur λ_p a donc toujours été moindre que $\frac{1}{300}$, approximation bien suffisante.

40. *Détermination de* q. — La quantité q est un nombre entier. Il désigne le nombre d'intervalles de franges qui, ajouté à la fraction $\frac{x}{\delta}$, représente le déplacement l'une par rapport à l'autre des deux franges ayant le même ordre $p-q$ dans les deux systèmes.

Imaginons qu'on possède un moyen quelconque de faire croître graduellement, à partir de zéro, l'épaisseur de l'iodure. Au début, quand d sera nul, il n'y aura pas de coupure dans le spectre; les franges seront continues. Quand d prendra une valeur différente de zéro, mais en-

core très petite, on verra le spectre se couper en deux parties superposées et les deux systèmes de franges se produire; celles du deuxième système seront légèrement déplacées vers le violet par rapport à celles du premier, restées fixes. A ce moment, q sera nul et x très petit. Puis, d augmentant, le *décalage* augmentera, les franges du deuxième système marchant toujours vers le violet et leurs intervalles s'élargissant en même temps. L'épaisseur d continuant à croître, on verra, dans l'extrême violet, la dernière frange visible du système mobile venir dans le prolongement de la dernière du système fixe : il y aura *coïncidence*. Pour cette frange, on aura $q = 1$ et $x = 0$. Pour toutes les autres, q sera nul et x plus ou moins voisin de δ, le rapport $\frac{x}{\delta}$ augmentant du rouge au violet. Enfin, d croissant toujours, le mouvement du système mobile continuera dans le même sens et *la coïncidence marchera* en sens inverse, vers le rouge; à chaque instant, q sera égal à 0 pour toutes les franges situées entre l'extrême rouge et la région où se produit la coïncidence, et à 1 pour toutes les franges situées au delà, du côté du violet. La coïncidence atteindra bientôt l'extrême rouge et disparaîtra; puis on verra apparaître une deuxième coïncidence qui se déplacera de même du violet au rouge. A chacune de ses positions, pour les franges situées entre elle et la limite extrême du rouge, q sera égal à 1; pour toutes les autres, sa valeur sera 2. Et ainsi de suite.

41. Il est facile de calculer, pour chaque valeur de d, quelle doit être la position de la coïncidence dans le spectre.

Cherchons, en particulier, les valeurs de d pour lesquelles la coïncidence a lieu justement sur la raie D; elles seront fournies par la formule

$$2d\cos\alpha = q \times 589,$$

où nous donnerons à q successivement les valeurs 1, 2, ...

Pour simplifier, remplaçons $\cos\alpha$ par 1 (dans le cas de mes expériences, α n'a jamais dépassé 12°, et $\cos 12° = 0{,}98$); nous aurons

$$2d = q \times 589 \quad \text{et} \quad d = q\frac{589}{2},$$

ce qui donne : pour $q = 1$, $d = 295^{\mu\mu}$; pour $q = 2$, $d = 589^{\mu\mu}$, ...

42. Cela posé, soit à déterminer la valeur de q, au voisinage de la raie D, pour une lame d'iodure d'épaisseur inconnue. D'après ce qui précède, q sera égal à 0 si l'on a $0 < d < 295^{\mu\mu}$; à 1, si $295^{\mu\mu} < d < 589^{\mu\mu}$, etc. Pour avoir q sans ambiguïté, il suffira donc de connaître, avant la mesure précise, une valeur très grossière de d. Dans le cas des lames d'argent que j'ai étudiées, j'obtenais cette valeur grossière de d en faisant une mesure approximative de l'épaisseur par la méthode de Fizeau précédemment décrite. On a vu que cette méthode, dans les cas les plus défavorables, fournit la valeur de d à $\frac{\lambda}{4n}$ près, c'est-à-dire à $\frac{\lambda}{8}$ près environ, alors qu'il suffit largement pour déterminer q de la connaître à $\frac{\lambda}{4}$ près. On était donc assuré de toujours connaître q *exactement*.

43. *Détermination de* $\frac{p-q}{p+1}$. — Dans toutes mes mesures, q n'a jamais dépassé 2. La fraction $\frac{p-q}{p+1}$ s'est donc toujours trouvée voisine de 1 puisque p était grand.

Pour calculer cette fraction, il faut connaître p; mais une erreur sur p, et une erreur notable, a peu d'influence sur le rapport $\frac{p-q}{p+1}$.

Plaçons-nous, en effet, dans le cas où cette différence est le plus grande, celui où q a sa valeur maxima, 2. On vérifie sans peine que, p étant supérieur à 150, une

erreur relative de $\frac{1}{5}$ sur p entraîne, sur le rapport $\frac{p-q}{p+1}$, une erreur moindre que $\frac{1}{200}$, laquelle est absolument négligeable.

Il suffit donc de calculer p à $\frac{1}{5}$ près de sa valeur. Le calcul se fait immédiatement quand on a mesuré δ. Cette dernière quantité représente la distance, évaluée en divisions du tambour, qui sépare les deux franges consécutives λ_p et λ_{p+1}. Le spectre ayant été gradué en longueurs d'onde, on a déterminé une fois pour toutes, d'après la courbe de graduation, la valeur en longueur d'onde d'une division du tambour au voisinage de la raie D. La valeur de δ fait donc connaître la différence $\lambda_p - \lambda_{p+1}$. La valeur de p s'en déduit immédiatement. On a

$$p\lambda_p = (p+1)\lambda_{p+1},$$

$$p+1 = \frac{\lambda_p}{\lambda_p - \lambda_{p+1}} = \frac{589}{\lambda_p - \lambda_{p+1}}.$$

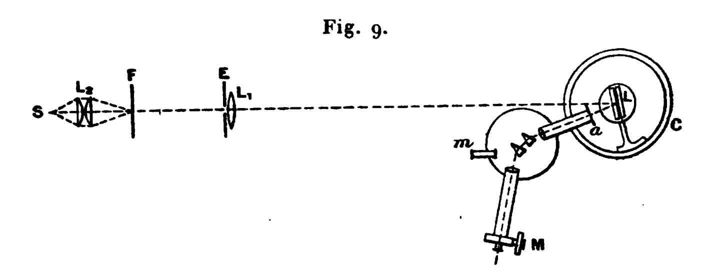
p est donné par cette formule avec une approximation bien supérieure à celle qui est nécessaire.

44. *Description de l'appareil. Réglages.* — La *fig.* 9 représente une projection horizontale de l'appareil que j'ai employé.

Au centre de la plate-forme d'un cercle divisé C est fixé un support à réseaux dans la rainure duquel est engagée une plaque de glace verticale que l'on règle normalement au plan du limbe. Derrière cette plaque, on place la lame iodurée que l'on maintient appliquée contre la précédente à l'aide de pinces à ressort. La lame iodurée est disposée de telle sorte que la ligne de coupure qui limite la partie dénudée soit horizontale et qu'elle reste toujours à la même hauteur quand on fait glisser la première glace dans la rainure du support. Ce support (non visible sur la figure) est d'ailleurs fixé de façon que

l'axe de rotation de la plate-forme soit contenu dans le plan de la couche mince d'air comprise entre les deux lames. Une lentille achromatique L_1, de 30^{cm} de foyer environ, projette horizontalement sur la couche d'iodure l'image réelle verticale d'une fente F; cette fente est fortement éclairée par une lampe oxhydrique S dont la lumière est concentrée sur elle par un système de lentilles

Fig. 9.



L_2. La lentille L_1 et la fente F doivent être placées de telle sorte que l'image de celle-ci sur l'iodure, supposée prolongée, passe par le centre de la plate-forme du cercle divisé. Cette image réelle de la fente formée sur la lame d'iodure est prise pour fente du spectroscope. A cet effet, le système des lames est incliné d'un petit angle (environ 11°) sur le faisceau incident; le tuyau collimateur dont on a retiré la fente et qu'on a raccourci est placé dans la direction du faisceau réfléchi. Le spectroscope est disposé de manière que la ligne lumineuse qui sert de fente soit juste au foyer de la lentille collimatrice. On y arrive après quelques tâtonnements et, pour vérifier le réglage, on retire les prismes et l'on reçoit dans la lunette, réglée au préalable pour viser à l'infini, le faisceau qui sort du collimateur : on doit voir la ligne lumineuse nettement. Cela fait, on règle les hauteurs de F et L_1 pour amener le plan d'incidence à être parallèle aux plans des limbes du cercle divisé et du spectroscope : réglage facile sur lequel je n'insiste pas. On dispose en outre, devant le tuyau collima-

teur, un écran *a* percé d'une fente verticale à bords mobiles; la partie pleine de cet écran arrêtera la lumière parasite provenant des réflexions sur les faces extrêmes du système des deux lames; par l'ouverture pénétreront seulement les rayons réfléchis ayant participé à l'interférence.

Quand toutes ces opérations sont terminées, on remet les prismes en place et l'on fixe solidement sur la table, à l'arcanson, les pieds de tous les supports. L'appareil reste réglé indéfiniment.

Le spectroscope que j'ai employé était un spectroscope Duboscq à deux prismes, muni d'un micromètre objectif *m*; j'avais remplacé l'oculaire de la lunette par un oculaire micrométrique M.

45. *Définition et mesure de l'incidence.* — Afin de bien définir l'incidence, on place devant la lentille L_1 un écran E percé d'un trou circulaire de 2^{cm} de diamètre à peu près. La lentille se trouvant à 1^m environ du centre du cercle divisé C, le demi-angle au sommet du faisceau incident est $\frac{1}{100}$, c'est-à-dire peu supérieur à $30'$. L'angle d'incidence α est alors suffisamment défini par sa valeur moyenne: cette valeur est, en effet, voisine de 11° et n'intervient dans les calculs que par son cosinus, dont les variations sont très lentes au voisinage d'un si petit angle.

Pour mesurer l'angle α, quand les lames sont tournées de manière à envoyer le faisceau réfléchi dans le spectroscope, on note sur le cercle divisé la position de l'alidade qui commande la plate-forme. On tourne ensuite l'alidade de manière à diminuer l'incidence jusqu'à o. Dans ce mouvement, le faisceau réfléchi tourne aussi et vient rencontrer l'écran E sur lequel il forme une tache lumineuse; cette tache s'approche du trou percé dans l'écran, puis y disparaît; à ce moment, l'incidence est normale. On lit la nouvelle position de l'alidade sur le cercle : la différence des deux lectures donne l'angle α cherché. L'erreur a toujours été inférieure à $5'$, et, dans les calculs, j'ai pu prendre $\cos\alpha = 0,98$.

46. *Opérations préliminaires aux mesures.* — L'appareil étant réglé et les diverses parties définitivement fixées, j'ai d'abord gradué le micromètre objectif *m* en longueurs d'onde. J'ai substitué, pour cela, la lumière du soleil à la source oxhydrique S. La fente F ayant été rendue très étroite, il a été possible de pointer quelques-unes des raies solaires; j'ai construit ensuite à l'aide de ces pointés une courbe de graduation à la manière ordinaire.

J'ai vérifié que, une fois faite, la graduation est restée exacte pendant toute la durée de mes recherches.

47. Il a été cependant nécessaire de repérer à nouveau, au moment de chaque mesure d'épaisseur, la position de la raie D; de faibles déplacements accidentels pouvaient, en effet, la faire varier de plusieurs divisions du micromètre objectif. La lumière solaire était inutile pour cette opération; je me suis servi de la flamme d'un bec à sodium que je plaçais devant la fente F, après avoir masqué la lumière blanche envoyée par la source S. En agissant sur la vis qui commande les mouvements latéraux du micromètre *m*, j'amenais toujours la même division (60) du micromètre en coïncidence avec la raie D. Après chaque mesure, je vérifiais que sa position n'avait pas changé.

48. *Influence de la lumière réfléchie sur la face postérieure de la lamelle d'iodure.* — Avant de décrire l'ordre et le détail des mesures, je dois indiquer une correction très importante qu'il est nécessaire de faire subir aux nombres fournis par la formule fondamentale (2) du n° 38.

Reportons-nous aux notations employées dans ce paragraphe; la formule en question a été obtenue en partant des suivantes :

$$2(D + d)\cos\alpha = p\lambda_p = (p + 1)\lambda_{p+1},$$
$$2D\cos\alpha = (p - q)\lambda'_{p-q}.$$

De ces deux formules, la première est rigoureuse, la

seconde ne l'est pas. Cette dernière suppose, en effet, que les franges noires de la lame d'air la plus mince (D) résultent uniquement de l'interférence des rayons réfléchis sur les deux faces de la lame d'air. Or, la face postérieure de cette lame d'air n'est autre que la face antérieure de la lamelle d'iodure; une partie des rayons qui y tombent pénètre dans l'iodure et est partiellement réfléchie par la face postérieure de cette lamelle.

En résumé, trois faisceaux, et non deux, interviennent par leur interférence pour déterminer les franges du deuxième système; les positions de ces franges dépendent alors, non plus seulement de l'épaisseur D de la couche d'air, mais encore de l'épaisseur d et de l'indice n de la lamelle d'iodure.

Si l'on appelle d' la valeur fournie pour l'épaisseur de l'iodure par la formule (2) rappelée tout à l'heure, on a

$$2d' \cos\alpha = \lambda_p \left(q + \frac{p-q}{p+1} \frac{x}{\delta}\right);$$

il faut faire subir à d' une correction pour en déduire la vraie valeur d que l'on cherche. Posons

$$d' \cos\alpha = d \cos\alpha + h, \tag{3}$$

h est précisément la correction à calculer.

Afin de ne pas alourdir l'exposition, je rejette dans une Note (¹) le calcul de cette correction. J'indique ici seulement les résultats.

La valeur de h dépend à la fois de d' et de la longueur d'onde. J'ai fait les calculs seulement pour la longueur d'onde du sodium, mais j'ai montré en même temps comment ils peuvent être appliqués aux autres régions du

(¹) *Voir* la Note à la fin de ce Mémoire. — Drude (*Wied. Ann.*, t. LI) et Wiener (*Wied. Ann.*, t. XXXI) ont eu à faire des corrections analogues; ils ont d'ailleurs employé des méthodes différentes de la mienne.

spectre. J'ai calculé les valeurs de h pour un certain nombre de valeurs de d'; ces valeurs m'ont servi à construire une courbe dont les abscisses sont les valeurs de $d' \cos\alpha$ (directement fournies par les mesures), et les ordonnées les valeurs correspondantes de h. Cette courbe permet donc, pour chaque valeur mesurée de $d' \cos\alpha$, de déduire la valeur *vraie* correspondante de d.

49. Comme l'indique la formule (3) du numéro précédent, h doit dépendre de l'incidence. Mais, dans toutes mes expériences, $\cos\alpha$ a gardé la même valeur 0,98, α n'ayant pas varié de plus de 30′, de part et d'autre de la valeur 11°.

Cela m'a permis de construire une autre courbe de correction déduite de la précédente mais plus commode qu'elle. Je la reproduis ici à une échelle restreinte (*fig.* 10). Les ordonnées sont les valeurs de $q + \frac{p-q}{p+1} \frac{x}{\delta}$ telles que les mesures les fournissent directement (toujours au voisinage de la raie D); les abscisses sont les valeurs *vraies* ε des épaisseurs d'argent correspondantes.

Cette courbe ondule autour d'une droite OA, et se réduirait à cette droite si l'on ne tenait pas compte du troisième faisceau interférent. Son aspect montre l'importance de la correction; l'écart maximum entre la courbe et la droite atteint presque $5^{\mu\mu}$. C'est le $\frac{1}{7}$ de l'épaisseur des plus minces lames que j'ai étudiées.

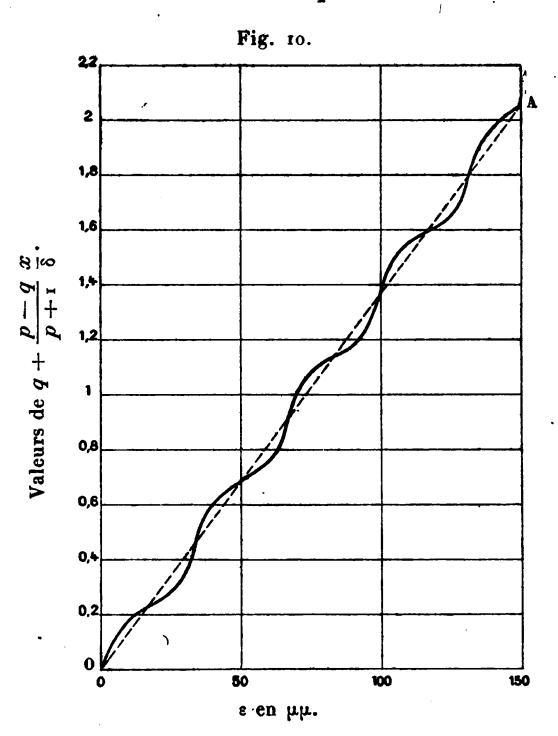
Cette courbe montre aussi que l'influence d'une petite erreur dans les pointés des franges n'est pas la même à toutes les épaisseurs. Au voisinage de $33^{\mu\mu}$, $66^{\mu\mu}$, $100^{\mu\mu}$, ... la courbe monte presque verticalement; $\frac{x}{\delta}$ peut varier beaucoup sans que ε varie sensiblement : une erreur de pointé a peu d'importance. Au contraire, au voisinage de $50^{\mu\mu}$, $83^{\mu\mu}$, ..., ε varie très vite quand $\frac{x}{\delta}$ varie un peu : une erreur de pointé est très sensible.

50. Je n'ai fait de pointé dans une couleur autre que le

jaune que lorsqu'il se produisait une *coïncidence*. Soit λ la longueur d'onde à l'endroit d'une coïncidence; appelons d' la valeur brute fournie par la formule ordinaire, quand on ne fait pas la correction du troisième faisceau interférent; on a

$$2d' \cos\alpha = q\lambda.$$

Fig. 10.



Dans cette formule, q est connu sans ambiguïté (n° 40); λ est donné par la courbe de graduation du spectroscope; on déduit donc d' immédiatement. On fait alors la correction du troisième faisceau interférent comme il est indiqué dans la Note déjà citée. On a la *vraie* valeur de d, puis celle de ε. On la compare à celle que fournissent les pointés au voisinage de la raie D. La concordance s'est toujours montrée satisfaisante.

Dans les cas où il n'y avait aucune *coïncidence* dans le spectre, je me suis toujours borné aux mesures faites au voisinage de la raie D. J'aurais pu en faire ailleurs; je n'y avais aucun avantage. Le voisinage de la raie D est, en effet, la partie la plus lumineuse du spectre : c'est là que les franges étaient le plus faciles à pointer. Les pointés dans les autres parties eussent été certainement moins précis. Pour améliorer les franges dans ces régions, il aurait fallu modifier la largeur de la fente et surtout augmenter la lumière. Or, je ne pouvais pas augmenter l'éclairement sans craindre d'altérer légèrement l'iodure. En employant, dans quelques circonstances, la lumière solaire, je me suis aperçu que la ligne lumineuse, image de la fente F sur l'iodure, s'y était photographiée.

L'insuffisance de lumière avait d'ailleurs moins d'inconvénient pour la détermination des coïncidences, laquelle peut se faire avec plus de précision que des mesures d'intervalle de franges. On aperçoit, en effet, immédiatement la position d'une coïncidence et on la pointe sans difficulté, au lieu que les mesures de x et δ exigent trois pointés de franges.

51. *Marche d'une mesure d'épaisseur.* — Sur chaque couche d'argent, les mesures d'épaisseur sont faites immédiatement après celles de résistance.

On commence par appliquer la *méthode de Fizeau* qui fournit une mesure exacte de l'épaisseur si la couche est assez mince, et une mesure approchée si la couche est épaisse. De cette mesure on déduit la valeur exacte de q.

On enlève ensuite l'iodure sur une moitié de chacun des rectangles qui ont servi à la détermination de ρ (n° 16). Pour cela, on se sert d'un morceau de bois dur taillé en pointe mousse que l'on dirige le long d'une règle disposée parallèlement aux grands côtés des rectangles. On s'assure après cela, en regardant à la loupe, que toute la partie de la lame qui doit se trouver dénudée ne con-

serve pas de trace d'iodure; on fait soigneusement tomber les poussières d'iodure qui ont pu rester sur la ligne de coupure en frappant la plaque contre la table, par la tranche.

On allume alors la lampe oxhydrique et l'on dispose la plaque iodurée au centre de la plate-forme du cercle divisé C (*fig.* 9) où on la fixe contre la plaque de glace qui s'y trouvait déjà, à l'aide de pinces à ressort; entre les deux plaques, à l'une des extrémités, on a placé un petit rectangle de papier, afin que la couche d'air comprise entre les lames soit assez épaisse pour donner des franges serrées. On élève ou l'on abaisse le cercle divisé C, par le jeu de son support à coulisse, de manière que l'image de la fente F soit partagée en deux parties à peu près égales par la ligne horizontale où se termine la couche d'iodure et où commence la partie dénudée de la glace qui la porte. On met l'œil à la lunette du spectroscope et l'on manœuvre l'alidade qui commande la rotation de la plate-forme du cercle divisé jusqu'à ce que, le faisceau réfléchi entrant dans le spectroscope, l'on aperçoive nettement le spectre cannelé avec ses deux systèmes de franges. Sans que l'œil quitte la lunette, on agit sur les pinces à ressort de manière que les franges soient bien perpendiculaires à la ligne de coupure qui sépare les deux systèmes de franges superposés.

On pointe la raie D comme il a été dit (n° 47) et l'on amène la division 60 du micromètre objectif à coïncider avec elle.

Cela fait, on examine le spectre et, s'il y a une coïncidence, on note la division du micromètre où elle se produit. La courbe de graduation donnera la longueur d'onde correspondante.

On passe ensuite aux mesures de x et δ au voisinage de la raie D. La simple inspection du spectre indique celui des deux systèmes de franges qui correspond à la lame

d'air la plus épaisse $(D + d)$. On repère dans ce système la frange la plus voisine de la division 60 du micromètre objectif et, par le jeu du micromètre oculaire, on détermine x et δ; on fait au moins deux mesures de x et deux de δ; on prend les moyennes et l'on en déduit $\frac{x}{\delta}$. Puis, sans déranger l'appareil, on pousse le système des deux lames le long de la rainure où est engagée la lame antérieure, de manière à amener la ligne lumineuse qui sert de fente au spectroscope sur une région de l'iodure voisine de celle qui a servi à la mesure précédente. On détermine les nouvelles valeurs de $\frac{x}{\delta}$. On fait ainsi quatre ou cinq déterminations pareilles de $\frac{x}{\delta}$ en des régions différentes, à peu près équidistantes, prises le long des deux rectangles qui ont servi à la mesure de ρ.

Pour terminer, on vérifie que la raie D est bien restée en coïncidence avec la division 60 du micromètre objectif et l'on s'assure par une mesure de l'incidence que l'angle α est toujours voisin de $11°$ et que, par suite, $\cos\alpha$ est bien égal à 0,98.

On possède, après ces opérations, tous les éléments nécessaires au calcul de l'épaisseur moyenne de la couche d'argent dans la région étudiée. On fait ce calcul comme il a été expliqué dans les numéros précédents.

52. Les réglages généraux de l'appareil ayant été faits une fois pour toutes, on voit que l'ensemble des mesures pour chaque couche s'effectue assez rapidement.

Telle que je viens de la décrire, cette méthode a l'avantage de permettre facilement *l'exploration* de la couche; on mesure l'épaisseur exactement où on le veut et, à chaque instant, l'endroit précis soumis à la mesure est seul éclairé.

53. Voici, à titre d'exemples, les résultats des mesures faites sur quelques-unes des couches que j'ai étudiées.

1° COUCHE s_{39}.

Méthode de Fizeau :

$$\varepsilon = 38^{\mu\mu}.$$

L'autre méthode :

$q = 0$, dans tout le spectre (aucune coïncidence)

Moyenne de 5 mesures de $\frac{p}{p+1}\frac{x}{\delta}$............ 0,568

d'où

$$\varepsilon = 37^{\mu\mu},6.$$

(Si l'on n'avait pas fait la correction du troisième faisceau interférent, on aurait trouvé $\varepsilon = 42^{\mu\mu}$.)

2° COUCHE a_{25}.

Méthode de Fizeau :

$$\varepsilon = 60^{\mu\mu}.$$

L'autre méthode :

1 coïncidence dans le vert; $q = 1$ pour cette coïncidence.

Moyenne de 4 mesures de λ pour cette coïncidence..... $518^{\mu\mu}$

d'où

$$\varepsilon = 61^{\mu\mu},7.$$

Pointé des franges au voisinage de la raie D.

Moyenne de $\frac{p}{p+1}\frac{x}{\delta}$ (4 mesures)............ 0,767

d'où

$$\varepsilon = 61^{\mu\mu}.$$

(Sans la correction, on aurait trouvé $56^{\mu\mu},5$.)

3° COUCHE p_{25}.

Méthode de Fizeau :

$$\varepsilon \text{ voisin de } 127^{\mu\mu}.$$

(On a dépassé la limite où la méthode donne des résultats précis.)

L'autre méthode :

$q = 1$ pour le jaune. Une coïncidence dans le vert (n'a pas été pointée).

Moyenne des valeurs de $\frac{p-1}{p+1}\frac{x}{\delta}$ (3 mesures)... 0,806

$q + \frac{p-1}{p+1}\frac{x}{\delta}$ 1,806

d'où

$$\varepsilon = 134^{\mu\mu}.$$

(Pour cette épaisseur, la correction du troisième faisceau interférent se trouve nulle.)

54. *Précision des mesures.* — Les erreurs possibles sur la valeur moyenne adoptée pour l'épaisseur d'une couche d'argent mesurée par la méthode précédente tiennent à deux causes : 1° les variations d'épaisseur d'un point à l'autre de la portion étudiée; 2° les erreurs de pointés dues aux irrégularités des franges; ces irrégularités peuvent provenir des imperfections de la surface du verre qui porte la couche, et en même temps de très petits grains d'iodure restés sur la ligne de coupure ou au voisinage.

Aussi, malgré toutes les précautions prises, il ne semble guère possible de compter, pour la moyenne des mesures dans les cas les plus favorables, sur une approximation bien supérieure à $\frac{1}{50}$ pour les couches très épaisses ou de moyenne épaisseur ($160^{\mu\mu}$ à $60^{\mu\mu}$ environ), et à $\frac{1}{30}$ pour les plus minces. Chercher à obtenir davantage serait illusoire. Encore, pour arriver à ce résultat, est-il nécessaire de ne négliger aucune des corrections que j'ai indiquées, même celles qui n'ont qu'une faible importance.

CHAPITRE IV.

RÉSULTATS.

55. *Tableaux numériques des résultats.* — J'ai fait deux séries de mesures : l'une pendant l'été 1897, la tem-

pérature ambiante étant voisine de 25°, l'autre pendant l'hiver suivant, à la température moyenne de 15°. Je désignerai, dans ce qui suivra, ces deux séries respectivement par les lettres p et s des couches correspondantes; la première comprend neuf couches, la deuxième quinze.

Voici les Tableaux de nombres relatifs à ces deux séries : la première colonne de chaque Tableau contient les numéros d'ordre des couches; la deuxième, les valeurs de la conductibilité $\frac{1}{\rho}$ d'une aire carrée (*voir* n° 15); la troisième, les valeurs de l'épaisseur ε en $\mu\mu$ (millionièmes de millimètre).

Tableau I. — *Série p.*
T..... 25°.

Numéros des couches.	$\frac{1}{\rho}$.	ε. ($\mu\mu$)
p_{14}.....	0,352	42
p_{24}.....	1,042	52
p_{32}.....	1,36	60
p_{50}.....	1,32	61
p_{29}.....	1,60	70
p_{23}.....	1,92	75
p_{31}.....	2,58	94
p_{42}.....	3,17	106
p_{25}.....	4,37	134

Tableau II. — *Série s.*
T..... 15°.

Numéros des couches.	$\frac{1}{\rho}$.	ε. ($\mu\mu$)
s_{39}.....	0,141	38
s_{3}......	0,303	40
s_{17}.....	0,355	41
s_{5}......	0,662	46
s_{31}.....	1,14	55
s_{40}.....	1,16	55
s_{42}.....	1,28	58
s_{41}.....	1,39	59
s_{21}.....	1,77	68
s_{20}.....	2,05	72
s_{29}.....	2,32	80
s_{18}.....	2,69	94
s_{28}.....	3,46	106
s_{26}.....	5,52	159
s_{25}.....	5,75	167

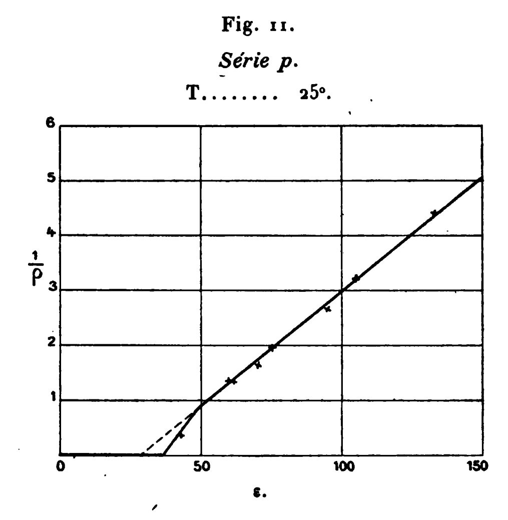
56. *Représentation graphique des résultats.* — Représentons graphiquement ces résultats, séparément pour la série p et la série s, en prenant ε et $\frac{1}{\rho}$ comme coordonnées.

Les deux courbes obtenues ont la même allure (*fig.* 11 et *fig.* 12). Examinons particulièrement la courbe relative à la série *s* pour laquelle les mesures sont plus nombreuses. Elle se confond avec une droite BC à partir de l'épaisseur $\varepsilon = 50^{\mu\mu}$ environ et pour toutes les épaisseurs plus grandes. Cette droite, prolongée, coupe l'axe des abscisses au point $\varepsilon = 26^{\mu\mu}$ environ et passe ensuite au-dessous de l'origine. Pour les épaisseurs moindres que $50^{\mu\mu}$, la courbe s'abaisse nettement au-dessous de la droite précédente. Cette deuxième portion BA de la courbe rejoint l'axe des abscisses au voisinage du point $\varepsilon = 36^{\mu\mu}$. Au-dessous de $36^{\mu\mu}$, les couches ne sont généralement plus conductrices; toute la portion de l'axe des abscisses qui

Fig. 11.

Série p.

T........ 25°.



s'étend depuis ce point jusqu'à l'origine appartient donc aussi à la courbe représentative.

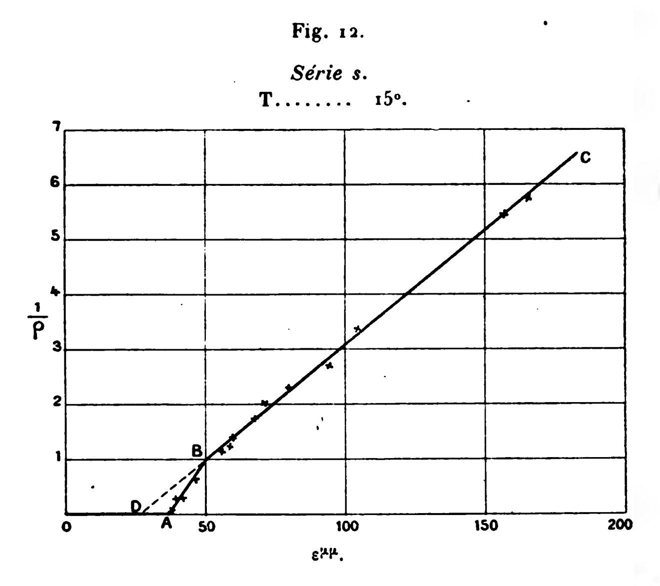
Ce tracé est évidemment schématique. Il est vraisemblable d'abord qu'en B le point anguleux doit être remplacé par un raccord plus ou moins arrondi. De plus, il n'est pas impossible, en prenant des précautions spéciales, d'obtenir des couches qui, ayant moins de $36^{\mu\mu}$, soient en-

core conductrices. Dans ces conditions, la partie OA de l'axe des abscisses devrait être remplacée, dans la courbe représentative, par une ligne qui longerait de près cet axe. L'aspect général de la courbe entière serait, d'après toutes ces remarques, celui de la *fig.* 13.

Fig. 12.

Série s.

T........ 15°.



Mais tout ceci a peu d'importance au point de vue où je me suis placé. Ce qui est certain et ce qui est capital pour l'interprétation de l'ensemble des résultats, interprétation que j'indiquerai plus loin, c'est que *la partie* BC *est rectiligne, que son prolongement passe au-dessous de l'origine et qu'à partir du point* B, *dans le sens des épaisseurs décroissantes, la courbe figurative se détache de la droite précédente avec laquelle elle se confondait jusque-là.*

Peu importe, après cela, qu'au-dessous de $36^{\mu\mu}$ la portion restante de la courbe, si elle ne se confond pas avec l'axe des abscisses sur toute la longueur OA, recoupe ou non la droite BD.

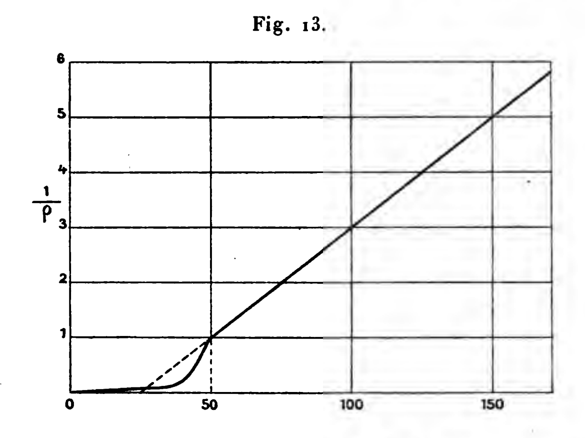
Les procédés ordinaires du Calcul des probabilités permettent de déterminer l'équation de la partie BC. On trouve :

Pour la série p.............. $\frac{1}{\rho} = \frac{\varepsilon - 28,51}{24,42}$

Pour la série s.............. $\frac{1}{\rho} = \frac{\varepsilon - 25,75}{24,21}$

On peut se servir de ces formules pour calculer, en admettant la forme rectiligne de BC, les véritables valeurs de $\frac{1}{\rho}$ correspondant aux valeurs de ε des points fournis

Fig. 13.



par les mesures. Les écarts entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées montreront la précision des résultats. Voici ces valeurs pour les deux séries de couches.

TABLEAU III. — *Série p.*

ε.	$\frac{1}{\rho}$ mesuré.	$\frac{1}{\rho}$ calculé.
$42^{\mu\mu}$	0,352	0,552
52	1,042	0,96
60	1,36	1,29
61	1,32	1,33
70	1,6	1,7
75	1,92	1,90
94	2,58	2,68
106	3,17	3,17
134	4,37	4,32

TABLEAU IV. — *Série s.*

ε.	$\frac{1}{\rho}$ mesuré.	$\frac{1}{\rho}$ calculé.
$38^{\mu\mu}$	0,141	0,51
40	0,303	0,59
41	0,355	0,63
46	0,662	0,84
55	1,14	1,21
55	1,16	1,21
58	1,28	1,33
59	1,39	1,37
68	1,77	1,75
72	2,05	1,91
80	2,32	2,24
94	2,69	2,82
106	3,46	3,31
159	5,52	5,50
167	5,75	5,83

On voit que, pour toutes les couches dont l'épaisseur dépasse $50^{\mu\mu}$, les écarts sont de l'ordre des erreurs inévitables d'expériences, d'après ce qui a été dit sur la précision des mesures de $\frac{1}{\rho}$ (Chap. II) et de ε (Chap. III). La forme rectiligne de la courbe au-dessus de $50^{\mu\mu}$ est bien certaine. On voit de même que, pour les épaisseurs moindres que $50^{\mu\mu}$, les écarts entre les valeurs mesurées et celles qu'on calculerait si les points correspondants se trouvaient sur le prolongement de la droite BC sont très considérables et de beaucoup supérieurs aux erreurs possibles d'expériences; dans cette région, la courbe représentative s'abaisse donc certainement au-dessous de la droite précédente [1].

(1) J'ai préparé beaucoup plus de couches que je n'en indique dans les Tableaux numériques précédents; mais, sur un grand nombre d'entre elles, les mesures n'ont pu être achevées par suite d'accidents survenus

Il est visible que cette droite est très bien déterminée en direction; si l'on compare, en effet, son équation pour la série s à celle qui est relative à la série p, on voit que le dénominateur du second membre, qui détermine le coefficient angulaire, est à très peu près le même dans les deux cas; la légère différence indique que les ordonnées de la droite relative à la série p sont un peu plus faibles que celles de l'autre droite; l'écart a le sens et l'ordre de

---

au cours des opérations. Parmi celles pour qui les mesures ont été poussées jusqu'au bout, je n'ai conservé que les meilleures. Celles qui ont été rejetées présentaient toutes des tares plus ou moins considérables : soit des taches blanchâtres sur la face contiguë au verre et provenant d'un défaut de lavage des plaques, soit des rayures notables, soit une trop grande hétérogénéité d'épaisseur, etc.

Malgré ces tares, d'ailleurs, presque toutes ces couches ont donné des résultats moyens qui concordent sensiblement avec ceux qu'on déduit des couches conservées. Dans la série s (et au-dessus de $50^{\mu\mu}$), deux couches seulement ont été rejetées; l'écart constaté entre la valeur mesurée de $\frac{1}{\rho}$ et la valeur calculée d'après l'épaisseur et la droite BC (*fig.* 12) est, pour l'une $-\frac{1}{8}$ et pour l'autre $+\frac{1}{11}$, en sorte que rien dans les résultats moyens n'aurait été changé si toutes les couches avaient été conservées pour les calculs. Dans la série p, douze couches ont été rejetées, sur lesquelles trois seulement (deux rayées et une tachée) ont donné des écarts considérables ($-\frac{1}{4}$, $-\frac{1}{4}$, $+\frac{1}{5}$); trois autres ont donné les écarts : $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{12}$, $\frac{1}{12}$; pour les six autres, les écarts ont été de l'ordre de ceux que présentent les couches conservées.

Il s'agit évidemment dans tout cela des couches dont l'épaisseur dépasse $50^{\mu\mu}$, car c'est pour celles-là seules qu'on peut parler de valeurs calculées. Pour les épaisseurs moindres que $50^{\mu\mu}$, les couches rejetées (elles appartenaient à la série s) ont donné des points situés, comme pour les couches conservées, bien au-dessous du prolongement BD de la droite BC (*fig.* 12).

Parmi les couches conservées et citées dans ce Mémoire, toutes les couches p étaient absolument exemptes de tares. Il en était de même des couches s à l'exception de trois, s_5, s_{25} et s_{26}, un peu moins parfaites que les autres. s_5 présentait quelques taches légères; la face de s_{25} contiguë au verre, au lieu d'être bien polie comme il est ordinaire, avait un aspect un peu mat; s_{26}, au contraire, parfaitement polie et sans tare du côté verre, était couverte, du côté air, de très fines rayures parallèles et très rapprochées. J'ai néanmoins conservé ces couches pour les résultats définitifs parce que les tares étaient légères et n'ont vraisemblablement pas eu d'influence.

grandeur qui résultent de la différence (10°) des températures moyennes auxquelles correspondent respectivement les deux séries. L'abscisse à l'origine, comme c'était à prévoir, est moins bien déterminée; elle ne l'est qu'à $2^{\mu\mu}$ ou $3^{\mu\mu}$ près. On peut admettre la valeur $\varepsilon = 26$ et prendre finalement comme équation de la droite BC à 15° : $\frac{1}{\rho} = \frac{\varepsilon - 26}{24,2}$.

57. *Interprétation des résultats précédents. Existence des couches de passage. Épaisseur de ces couches.* — Si la conductibilité spécifique de la couche restait la même à toutes les épaisseurs, la courbe représentative obtenue en prenant pour coordonnées $\frac{1}{\rho}$ et ε serait une droite *passant par l'origine*. On devrait avoir, en effet :

$$\frac{1}{\rho\varepsilon} = C = \text{const.} \qquad \text{d'où} \qquad \frac{1}{\rho} = C\varepsilon.$$

Dans le cas de nos expériences, les points figuratifs ne se placent sur une droite que pour les épaisseurs supérieures à $50^{\mu\mu}$, et cette droite passe *bien au-dessous de l'origine*. Cela indique qu'au-dessus de $50^{\mu\mu}$ toute couche d'argent peut être considérée comme se composant d'une couche homogène de conductibilité spécifique constante, comprise entre deux couches superficielles de conductibilité moindre et d'épaisseur invariable. Ces deux *couches de passage* sont l'une au contact du verre, l'autre au contact de l'air. La somme de leurs épaisseurs est précisément $50^{\mu\mu}$ puisque, pour les épaisseurs moindres que cette valeur, les points figuratifs se placent au-dessous de la droite précédente.

Un calcul simple justifie ces conclusions. Représentons (*fig.* 14) une couche d'argent avec ses deux couches de passage.

Désignons par ε et C, ε_1 et C_1, ε_3 et C_3 l'épaisseur en $\mu\mu$ et la conductibilité superficielle respectivement : de la couche tout entière, de la première couche de passage (au

contact de l'air) et de la deuxième (au contact du verre). Soient en outre : ε_2 l'épaisseur de la couche intermédiaire homogène et c la conductibilité d'un parallélépipède ayant

Fig. 14.

Air

Couche de passage. ε_1

Couche intermédiaire homogène. ε_2 ε

Couche de passage. ε_3

Verre

une base carrée et $1^{\mu\mu}$ d'épaisseur, découpé dans cette couche (les lignes de courant étant parallèles à l'une des arêtes de base). On a évidemment

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3,$$
$$C = C_1 + C_3 + c\varepsilon_2 = C_1 + C_3 + c(\varepsilon - \varepsilon_1 - \varepsilon_3),$$

ou bien

$$C = -A + c\varepsilon,$$

en posant

$$A = c(\varepsilon_1 + \varepsilon_3) - (C_1 + C_3).$$

C n'est autre chose que la quantité désignée précédemment par $\frac{1}{\rho}$; on peut donc écrire

$$\frac{1}{\rho} = -A + c\varepsilon. \tag{1}$$

Tant que ε_2 n'est pas nul, c'est-à-dire tant qu'existe la couche de conductibilité spécifique constante comprise entre les deux couches superficielles, les quantités c, ε_1, ε_3, C_1, C_3 sont constantes; A l'est donc aussi et l'équation (1) où $\frac{1}{\rho}$ et ε sont prises comme coordonnées représente une droite. Cette droite coupe l'axe des abscisses au point $\varepsilon = \frac{A}{c}$; son prolongement passe donc au-dessous de l'ori-

gine si A est positif, c'est-à-dire si l'on a

$$c(\varepsilon_1 + \varepsilon_3) > C_1 + C_3;$$

c'est-à-dire, enfin, si la conductibilité effective des couches de passage est moindre que si, sans changer d'épaisseur, elles étaient constituées comme la couche intermédiaire homogène.

Quand la couche intermédiaire n'existe plus, c'est-à-dire quand ε devient égal puis inférieur à la valeur jusque-là constante de $\varepsilon_1 + \varepsilon_3$, l'équation (1) n'a plus de sens; la couche est alors hétérogène dans toute son épaisseur et rien ne reste constant quand on passe d'une couche à une autre plus mince. Les points figuratifs doivent donc se séparer de la droite pour toute épaisseur inférieure à la somme des épaisseurs de passage; la discontinuité se produit juste au moment où l'épaisseur totale ε est égale à cette somme $\varepsilon_1 + \varepsilon_3$. Dans nos expériences, cette valeur de ε est $50^{\mu\mu}$.

Voilà donc nos conclusions justifiées et nous pouvons dire :

1° *Toute couche d'argent dont l'épaisseur dépasse* $50^{\mu\mu}$ *est composée d'une couche homogène, de conductibilité spécifique constante, comprise entre deux couches de passage de conductibilité moindre, mais fixe, dont l'épaisseur est invariable.*

2° *La somme des épaisseurs de ces deux couches de passage est environ* $50^{\mu\mu}$.

58. Ce qu'on atteint donc c'est, non pas l'épaisseur de chaque couche de passage, mais la somme des deux. Les expériences fournissent en même temps la somme de leurs conductibilités : c'est la valeur de $\frac{1}{\rho}$ pour $\varepsilon = 50^{\mu\mu}$; on a $C_1 + C_3 = 1$ à 15° (*fig.* 12).

Nos expériences fournissent, en outre, la conductibilité spécifique de la couche homogène comprise entre les deux

couches de passage. Revenons, en effet, à l'équation de la droite déduite de l'ensemble des mesures : $\frac{1}{\rho} = \frac{\varepsilon - 26}{24,2}$ et comparons-la à l'équation (1) du numéro précédent; on a

$$\frac{1}{c} = 24,2.$$

Ainsi la résistance spécifique à 15° (rapportée à une aire carrée et à $1^{\mu\mu}$ d'épaisseur) de cette couche homogène est $24^{\text{ohms}},2$. C'est la résistance spécifique qu'aurait une plaque d'argent assez épaisse pour qu'on puisse négliger l'influence des couches superficielles. Or, d'après les nombres donnés par Matthiessen pour l'argent ordinaire recuit, on devrait trouver $16^{\text{ohms}},6$ environ. Cet écart étonne d'abord, et l'on pourrait craindre que les couches d'argent qui ont fait l'objet des expériences décrites dans ce Mémoire n'aient pas été constituées par de l'argent pur. Mais si l'on réfléchit à la manière dont nous avons préparé nos couches et aux opérations mécaniques qu'avait certainement subies l'argent de Matthiessen, la différence des nombres obtenus n'a plus rien de surprenant. Je montrerai plus loin, d'ailleurs, que j'ai bien opéré sur de l'argent pur.

59. *Véritable interprétation des expériences de Quincke. Comparaison de mes résultats avec ceux de Quincke et avec ceux de Reinold et Rucker.* — Les résultats fournis par l'étude de la conductibilité des couches d'argent permettent de donner une interprétation simple des expériences de Quincke. J'ai décrit ces expériences dans un Mémoire précédent; la hauteur d'eau soulevée le long de la paroi argentée devient constante quand l'épaisseur de la couche atteint et dépasse une valeur voisine de $50^{\mu\mu}$. C'est à peu près le nombre que j'ai trouvé pour la somme des épaisseurs de passage. Ainsi l'action exercée sur l'eau par une couche d'argent déposée sur verre de-

vient constante dès que les deux couches de passage sont complètement constituées, quelle que soit l'épaisseur de la couche intermédiaire homogène. Celle-ci n'agit donc pas sur l'eau; la couche de passage antérieure, celle qui est en contact avec l'eau, intervient seule dans le phénomène. On pourrait être tenté d'en conclure que son épaisseur est égale au rayon d'activité moléculaire; mais cette interprétation n'est pas nécessaire, comme il est aisé de s'en convaincre. Il pourrait se faire, en effet, que le rayon d'activité moléculaire, supposé le même pour le verre et l'argent, ne fût qu'une fraction, par exemple la moitié, de l'épaisseur de la première couche de passage; la moitié de cette couche agirait alors seule sur l'eau; mais, évidemment, elle ne peut agir d'une façon constante qu'à partir du moment où sa constitution est invariable, ce qui a lieu seulement quand, les deux couches de passage étant entièrement constituées, la couche intermédiaire homogène commence d'apparaître. Ce que nous pouvons affirmer uniquement sur le rayon d'activité, c'est qu'il est *au plus égal* à l'épaisseur de la première couche de passage.

L'interprétation donnée par Quincke de ses propres expériences doit donc être rejetée car ce physicien raisonne implicitement comme si la couche d'argent était, en chaque point, homogène dans toute son épaisseur, hypothèse manifestement contredite par mes expériences.

60. Interprétés comme je l'ai fait, les résultats de Quincke fournissent une confirmation précieuse des miens; l'identité des nombres obtenus pour la somme des épaisseurs de passage d'une même couche d'argent, par deux méthodes si différentes, permet d'attribuer à ces couches superficielles une *existence objective;* nous rencontrerons dans la suite de nouvelles confirmations de cette manière de voir.

Rappelons, enfin, que les expériences de Reinold et Rucker conduisent à fixer entre les deux limites $45^{\mu\mu}$ et

Voilà donc des corps très différents (l'un liquide, les autres solides), étudiés par des méthodes très diverses (méthode de Reinold et Rucker, méthode de Quincke, méthode des conductibilités électriques), dans des circonstances qui ne se ressemblent pas (le liquide, soufflé en bulle dont les deux faces sont baignées par l'air; les solides, préparés en couches minces sur verre) : les résultats qu'ils fournissent conduisent au même nombre pour la somme des épaisseurs de passage. Cette conséquence est importante. Elle permet d'abord d'attribuer une existence objective aux couches de passage que définissent les méthodes dont il a été question; elle fait prévoir, en outre, que la somme des épaisseurs de passage est la même pour toutes les substances.

63. Si cette conclusion est admise, il est naturel de penser que, sur une même lamelle, l'épaisseur de chaque couche de passage est la moitié de la somme des deux (seule atteinte directement par l'expérience) et vaut, par conséquent, $25^{\mu\mu}$ environ.

Quant au rayon d'activité moléculaire lui-même, on ne peut rien dire de précis sur sa valeur absolue. Comme je l'ai indiqué plus haut, l'épaisseur $25^{\mu\mu}$ de chaque couche de passage en est une limite supérieure; j'ajouterai que probablement sa grandeur est la même pour tous les corps si les couches de passage ont pour tous la même épaisseur; mais il est impossible d'aller plus loin en se fondant sur les seuls résultats que l'on possède jusqu'à présent.

Il est bien entendu d'ailleurs que même les conclusions, formulées dans les deux numéros précédents sur l'identité des épaisseurs de passage pour tous les corps, sont loin d'être rigoureusement prouvées; les expériences sur lesquelles elles sont fondées sont encore trop peu nombreuses pour que l'on puisse énoncer, en général, plus que de simples probabilités. Pour le moment, les résultats individuels seuls sont bien acquis.

CHAPITRE V.

EXAMEN DE QUELQUES OBJECTIONS. — PROPRIÉTÉS DES COUCHES. — VARIATIONS SOUS L'INFLUENCE DU TEMPS. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

64. *Objections relatives aux mesures d'épaisseur.* — Les mesures d'épaisseur sont-elles correctes? Nous avons admis que l'iodure d'argent se comporte, au point de vue de la réflexion de la lumière, comme les corps transparents ordinaires. Or, l'iodure d'argent est un corps légèrement absorbant; la lumière qu'il réfléchit pourrait éprouver une perte de phase différente de o et de π. Si cette hypothèse était vérifiée, toutes nos mesures d'épaisseur seraient entachées d'une erreur systématique *constante*.

A cette objection, on peut faire une quadruple réponse : 1° nous avons employé deux méthodes pour la mesure des épaisseurs; tant que la première, celle de Fizeau, est applicable, elle donne des résultats qui concordent avec ceux de la seconde. Or, si ces deux méthodes comportent chacune une erreur systématique, elles ne doivent pas comporter la même. Celle de Fizeau utilise, en effet, les réflexions sur les deux faces de la lamelle d'iodure; l'autre n'utilise la réflexion sur la seconde face que dans un terme de correction qui est nul pour certaines épaisseurs. Les deux méthodes ne devraient donc pas concorder. 2° Wiener a mesuré l'épaisseur des couches d'argent en se servant d'une double transformation [1] : une moitié de la couche était transformée en iodure, l'autre en sulfure. Les deux mesures ont parfaitement concordé. Il faudrait alors admettre que l'iodure et le sulfure d'argent produisent exactement les mêmes pertes de phase par réflexion; une pareille identité n'est vraisemblable que si ces pertes de phase sont o ou π. 3° Des mesures directes d'épaisseurs

---

[1] WIENER, *Wied. Ann.*, t. XXXI, p. 637; 1887.

d'argent par des pesées et par l'une des méthodes optiques qui utilisent la transformation en iodure ont donné des résultats moyens concordants (M. Meslin). C'est une première preuve directe que les méthodes optiques ne comportent pas d'erreur systématique. 4° Enfin, Wernicke ([1]) a montré par des mesures directes que, sous l'incidence normale, l'iodure d'argent se comporte bien comme nous l'avons supposé dans nos mesures, c'est-à-dire à la manière des corps transparents ordinaires.

Il n'y a donc aucun doute : on peut affirmer que les méthodes optiques que nous avons employées ne sont affectées d'aucune erreur systématique.

65. De ce qui précède nous pouvons tirer d'autres conséquences. Comparons les méthodes de Fizeau et de Wiener; elles concordent aux petites épaisseurs. Or, la première fait intervenir l'indice de l'iodure, auquel on suppose la même valeur quand il est en couche mince que lorsqu'il est pris en masse; la seconde ne fait intervenir cet indice que dans un terme de correction, lequel est nul à certaines épaisseurs. On doit en conclure que, même aux plus minces épaisseurs, l'indice de l'iodure garde toujours la même valeur ([2]).

Les expériences de Reinold et Rucker conduisent à la même conclusion pour les bulles de savon.

Comparons maintenant les trois méthodes : des pesées, de la transformation en iodure et de la transformation en sulfure; si elles concordent, comme nous l'avons dit, nous devons conclure, à moins de faire des hypothèses compliquées, que ces trois densités restent constantes à toutes les épaisseurs et gardent bien les valeurs qu'on mesure pour les corps pris en masse. Toutefois, ceci suppose que les

---

([1]) Wernicke, *Pogg. Ann.* Ergbd., t. VIII, p. 70; 1877. *Monatsberichte d. Akad. zu Berlin,* p. 673 et suivantes; 1875.

([2]) Les expériences directes de Wernicke (*loc. cit.*) et de Drude (*Wied. Ann.*, t. L, p. 606; 1893) confirment pleinement cette manière de voir.

trois méthodes aient été comparées entre elles aux très faibles épaisseurs. Or, pour les deux dernières, la comparaison a été faite par Wiener sur une épaisseur d'argent un peu grande, et, pour les deux premières, les auteurs qui ont fait la comparaison affirment la concordance sans donner de nombres. Cependant on peut admettre, d'après tout ce qu'on sait sur les propriétés des lames minces, que la densité reste sensiblement la même à toutes les épaisseurs.

Ces conclusions semblent étranges au premier abord, car il est vraisemblable que la densité et l'indice de réfraction des couches de passage varient avec la profondeur comme toutes les propriétés du corps, avant d'atteindre leurs valeurs définitives. En fait, la discussion précédente prouve simplement que les variations maxima de l'indice et peut-êtrede la densité ne dépassent probablement pas $\frac{1}{20}$ de leurs valeurs totales. Ces quantités varient donc très peu avec la profondeur ou bien, s'il y a une épaisseur de variation plus rapide, elle n'intéresse qu'une très petite portion de chaque couche de passage.

66. *Variations de la résistance sous l'influence du temps.* — Sur ce point, je ne citerai que les conclusions de mes expériences, renvoyant pour plus de détails à ma Thèse (p. 88 et suivantes).

1° L'état d'une couche est bien déterminé et stable quand elle est préparée depuis plus de six jours.

2° Quand une pareille couche est traversée par un courant, celui-ci y provoque une modification moléculaire qui se poursuit lentement et régulièrement quand on fait agir le courant de temps en temps. Le phénomène ne dépend pas de l'épaisseur; si donc les couches tendent vers un état final stable, tous les résultats relatifs à l'épaisseur des couches de passage subsistent en gros pour cet état comme pour l'état primitif : en particulier, la somme des épaisseurs de passage doit rester la même.

J'ajoute, enfin, que la chaleur agit en sens inverse du courant. Des échauffements prolongés pendant plusieurs

heures vers 50° et répétés de temps en temps permettent de conserver à une couche, pendant autant de temps qu'on veut, une résistance très voisine de la résistance primitive.

67. *Influence de la température.* — Pour étudier l'influence de la température sur la résistance, on enfermait les couches minces, munies de leurs pinces de serrage, à l'intérieur d'une boîte en laiton placée elle-même au centre d'une boîte plus grande; des ouvertures convenables laissaient passer deux thermomètres ainsi que les fils de communication isolés des parois par des tubes de verre. On chauffait au gaz; les flammes étaient convenablement réglées et l'on pouvait maintenir la température constante pendant plus d'une demi-heure à $\frac{2}{10}$ de degré près.

On chauffait toujours avec précaution pour éviter dans les couches des cassures qu'auraient pu produire les inégalités de dilatation du verre. Je n'ai jamais dépassé 70° et rarement 60°. La température était maintenue plusieurs heures à la valeur maximum qu'on voulait lui donner; la résistance croissait, passait par un maximum, puis décroissait lentement et se fixait à une valeur constance qu'on notait; on la prenait pour valeur de la résistance à la température marquée par le thermomètre. A ce moment, on éteignait et, après refroidissement, on faisait une nouvelle mesure [1]; on avait alors tous les éléments nécessaires pour calculer le coefficient d'augmentation de la résistance avec la température.

J'ai rapporté ce coefficient à la température initiale de 20°. Si l'on appelle R_t la résistance d'une couche donnée à $t°$, on a :

$$R_{20+\theta} = R_{20}(1 + \alpha\theta)$$

d'où

$$\alpha = \frac{R_{20+\theta} - R_{20}}{\theta R_{20}}.$$

---

[1] Le refroidissement était assez rapide pour que la variation de résistance avec le temps, dont il a été question dans le numéro précédent, fût presque toujours négligeable pendant cet intervalle.

Sur chaque couche, on a fait au moins trois ou quatre mesures pareilles; leurs résultats se sont montrés concordants et l'on en a pris la moyenne.

68. Il ne fallait pas s'attendre à obtenir, pour α, une valeur voisine du coefficient de dilatation des gaz qu'on trouve, en général, pour les métaux purs; il faut remarquer, en effet, que les couches, étant portées par une plaque de verre, ne pouvaient pas se dilater librement comme l'aurait pu faire une plaque d'argent épaisse indépendante de tout support; le coefficient qu'on devait trouver ne pouvait donc pas avoir la signification simple du coefficient de température qu'on mesure d'ordinaire.

Mais voici le point important : *quelle que fût l'épaisseur,* on a obtenu pour α des valeurs généralement très voisines de 0,00140; presque toutes se sont trouvées comprises entre 0,00130 et 0,00150 (trois seulement, sur 23 couches étudiées, ont donné des coefficients un peu moindres : 0,00117; 0,00120; 0,00110, et une autre a donné un coefficient un peu plus fort : peu inférieur à 0,00160). La valeur du coefficient α est donc absolument indépendante de l'épaisseur. Voici d'ailleurs quelques exemples :

Numéros des couches....	a_{11}	a_{30}	a_{27}	a_{25}	a_{35}	a_{23}
Épaisseurs ($\mu\mu$)........	46	50	54	61	80	137
$10^3\alpha$..................	1,33	1,44	1,44	1,38	1,39	1,40

Ces valeurs ne s'écartent pas plus les unes des autres que celles qui sont relatives à des couches d'épaisseurs très voisines; par exemple : 2 couches de $54^{\mu\mu}$ ont donné l'une 1,31 et l'autre 1,44; 2 couches de $62^{\mu\mu}$ ont donné l'une 1,49 et l'autre 1,38, etc.

Bref, on peut conclure que *le coefficient de température est le même à toutes les épaisseurs.*

Ce résultat nous montre que les épaisseurs des couches de passage ne sont pas modifiées par la température (au moins entre 15° et 60°, limites de mes expériences). La

droite BC de la *fig.* 12 pivote seulement, quand la température varie, autour du point où elle coupe l'axe des abscisses; la portion AB de la courbe se détache de la droite précédente toujours pour la même abscisse : $50^{\mu\mu}$ environ.

Le résultat précédent nous montre, en outre, que les couches de passage se comportent, au point de vue de la variation avec la température, comme la couche intermédiaire homogène. Il est légitime de penser, d'après cela, qu'elles sont constituées par le même corps que celle-ci. Examinons maintenant de plus près ce dernier point.

69. *Les couches d'argent étudiées sont-elles comparables entre elles à toutes les épaisseurs?* — Les expériences de conductibilité prouvent que les couches superficielles se maintiennent, à toutes les épaisseurs, avec des propriétés constantes, tant que la couche intermédiaire homogène existe.

Il s'agit de montrer maintenant que ces couches superficielles sont bien constituées par de l'argent pur, que leur existence tient à une propriété spécifique de ce corps et qu'elles ne sont pas dues à une impureté ou à toute autre cause altérant d'une façon constante les surfaces de toutes les couches et tenant, par exemple, au mode même de préparation.

La démonstration est facile :

1° La concordance admise des diverses méthodes qu'on peut employer pour mesurer l'épaisseur nous a conduits à penser que la densité de ces couches est la même, au degré de précision des expériences, que celle de l'argent pris en masse.

2° En se plaçant dans l'hypothèse d'une impureté superficielle, on pourrait admettre que, dans tout bain d'argent donnant une couche dont l'épaisseur est supérieure à $50^{\mu\mu}$, les n premiers $\mu\mu$ déposés et les n' derniers ($n + n'$ étant égal à 50) correspondent à une substance différente de l'argent normal qui se déposerait dans l'intervalle. Or, j'ai

obtenu des couches d'argent de même épaisseur et de mêmes propriétés avec des bains de dilutions très différentes; cette dilution n'a donc pas d'influence. En outre, les diverses lames argentées ne sont pas restées dans le bain le même nombre de minutes (de sept à onze). Il paraît alors invraisemblable que les couches superficielles que j'ai prétendu être des couches de passage se soient trouvées avoir toujours la même épaisseur, si leur existence dépend du bain lui-même.

3° Si le bain et les conditions du dépôt n'ont pas d'influence, faut-il admettre une altération de l'argent due au verre lui-même? Une pareille hypothèse est tout à fait invraisemblable. Le verre ne semble pas attaqué, quand on enlève la couche d'argent qui le recouvre. Si, d'autre part, on transforme l'argent en iodure, celui-ci a toujours le même indice si faible que soit son épaisseur.

4° Enfin, toutes les couches, minces et épaisses, se comportent sensiblement les unes comme les autres au point de vue de la variation avec le temps et de la variation avec la température. L'influence de la température surtout fournit un argument important : on sait, en effet, combien profondément les moindres impuretés modifient les variations de résistance que la chaleur fait éprouver à un métal.

En somme, rien ne permet de supposer que les couches soient composées d'autre chose que d'argent pur, toujours comparable à lui-même.

70. *Les couches sont-elles bien continues?* — Une dernière question se pose maintenant. Les couches sont-elles continues, ou bien plus ou moins trouées? On pourrait admettre, par exemple, que l'argent se dépose par grains; les couches les plus minces seraient alors trouées, et les trous se boucheraient progressivement à mesure que l'épaisseur augmenterait. On rendrait compte ainsi de l'existence des prétendues couches de passage.

Il est aussi facile de répondre à cette question qu'à la précédente.

1° J'ai dit déjà que ces couches se sont montrées absolument insensibles à l'influence des chocs et des étincelles ([1]) qui d'ordinaire font varier d'une façon considérable la résistance des poudres métalliques ou des conducteurs discontinus.

2° L'examen au microscope montre que toutes les couches, même les plus minces, sont absolument continues. S'il y a des trous, leurs dimensions et leurs distances sont inférieures à ce que peuvent séparer les meilleurs microscopes ([2]).

Il n'y a donc aucune preuve directe de l'existence de trous dans les couches.

3° Si les couches de passage dont j'ai parlé s'expliquent par l'existence de trous ou de fissures quelconques aux faibles épaisseurs, il est étrange que ces trous et ces fissures donnent lieu à des phénomènes si réguliers. Par exemple, parmi les couches citées au Chapitre IV, il y en a trois s_3, s_{17}, p_{14} dont les épaisseurs, inférieures à $50^{\mu\mu}$, sont très voisines l'une de l'autre; les valeurs correspondantes de $\frac{1}{\rho}$ concordent bien, au degré de précision des expériences.

4° Enfin, si cette hypothèse des trous était admise pour rendre compte des propriétés conductrices des couches d'argent, il faudrait l'admettre encore dans le cas des expériences de Quincke, et non seulement pour ses dépôts

---

([1]) J'ai préparé un certain nombre de couches spécialement pour étudier l'influence des étincelles et des ondes électriques (les ondes étaient produites par un excitateur Righi). Je n'ai constaté aucun effet appréciable.

Les plaques de glace qui ont servi à la préparation de ces couches avaient été simplement lavées à l'eau distillée et n'avaient pas été soumises aux lavages minutieux décrits au Chapitre I. Ces lavages étaient en effet sans utilité ici car il n'était pas indispensable d'obtenir des dépôts d'une homogénéité parfaite.

([2]) Si l'on admet que les couches sont grenues, *voir*, au sujet des dimensions des grains, ce que je dis dans une Note publiée aux *Comptes rendus* (séance du 14 mars 1898).

d'argent, mais encore pour ses lamelles d'iodure et de sulfure. Prenons ses lamelles d'iodure : il trouve que l'épaisseur de discontinuité est pour ces lamelles, comme pour celles d'argent, voisine de 50$^{\mu\mu}$. Or, il préparait les pellicules d'iodure en iodurant des pellicules d'argent; comme toute couche d'iodure est à peu près quatre fois plus épaisse que celle d'argent qui lui a donné naissance, Quincke aurait dû trouver 200$^{\mu\mu}$ comme épaisseur de discontinuité pour l'iodure, c'est-à-dire une épaisseur quatre fois plus grande que celle qu'il a trouvée effectivement. Cet argument me semble condamner absolument l'hypothèse des trous, comme aussi celle d'une impureté superficielle, examinée dans le paragraphe précédent, et, en général, toute hypothèse autre que celle de couches de passage véritables.

CONCLUSIONS.

71. En résumé :

J'ai préparé, sur des plaques de verre, des couches minces d'argent dont les épaisseurs ont varié entre 0$^{\mu\mu}$ et 170$^{\mu\mu}$. J'ai étudié leur conductibilité électrique aux différentes épaisseurs dans le but de définir des couches de passage. J'ai indiqué pour cela une méthode permettant d'obtenir toute la précision compatible avec les légères inégalités d'épaisseurs (de l'ordre de 2$^{\mu\mu}$ à 3$^{\mu\mu}$) qui sont inévitables sur une même couche.

J'ai mis en évidence l'existence de couches de passage, l'une au contact de l'air, l'autre au contact du verre, comprenant entre elles, à partir d'une certaine épaisseur, une couche intermédiaire homogène.

Cette couche intermédiaire homogène n'existe que dans les couches dont l'épaisseur totale dépasse 50$^{\mu\mu}$, et, tant qu'elle existe, les couches de passage ont une épaisseur et des propriétés constantes.

Les deux couches de passage sont définies par la somme de leurs épaisseurs, que j'ai trouvée voisine de 50$^{\mu\mu}$, et

par la somme de leurs conductibilités superficielles, que j'ai mesurée aussi et qui est sensiblement égale à 1 (à 15°). J'ai de même déterminé la conductibilité spécifique constante de la couche intermédiaire homogène; une couche constituée comme elle, homogène dans toute sa profondeur et dont l'épaisseur serait $50^{\mu\mu}$, aurait une conductibilité superficielle environ 2,06 fois plus grande que celle des couches de passage.

Ces résultats m'ont permis de fixer l'interprétation véritable des expériences de Quincke, interprétation que ces expériences, réduites à elles seules, ne permettaient pas d'affirmer, ce qui avait conduit Quincke à une hypothèse erronée. J'ai conclu ainsi : ce que Quincke a mesuré par ses expériences de capillarité, c'est non pas, comme il le croyait, un rayon d'activité moléculaire, mais la somme des épaisseurs de passage. Puisqu'il a trouvé le nombre même que définissent les expériences de conductibilité, la signification des couches de passage ainsi déterminées est plus générale que mes expériences seules n'auraient légitimement permis de l'admettre; on peut les considérer comme indépendantes des moyens mis en œuvre pour les étudier et leur attribuer une existence objective.

Interprétant de la même façon les expériences faites par Quincke sur d'autres substances, expériences qui fournissent des nombres voisins de $50^{\mu\mu}$, et remarquant que ce nombre est compris entre les limites que les expériences très soignées de Reinold et Rucker fixent dans le cas des bulles de savon, j'émets l'hypothèse très vraisemblable que la somme des épaisseurs de passage est la même pour tous les corps et que les deux couches de passage d'une même lame mince ont elles-mêmes des épaisseurs égales ($25^{\mu\mu}$ par conséquent) quels que soient les milieux avec lesquels ces couches sont en contact.

Quant au rayon d'activité moléculaire, j'ai conclu qu'on ne peut pas en fixer pour le moment la valeur

exacte; tout ce qu'on peut dire, c'est qu'il est, au plus, égal à $25^{\mu\mu}$; peut-être est-il beaucoup moindre.

En dernier lieu, j'ai fait remarquer qu'au degré de précision des expériences, l'indice de réfraction et probablement la densité des couches superficielles ont respectivement les mêmes valeurs moyennes que pour les corps pris en masse.

En rapprochant ce résultat de ce qu'a donné l'étude de l'influence de la température, on voit que les couches de passage qui terminent un corps apparaissent comme ayant une constitution très peu différente de celle de l'intérieur, et qu'il y a seulement un petit nombre de propriétés dont la variation puisse être estimée avec une sensibilité suffisante pour qu'on puisse mettre ces couches en évidence.

Cela est surtout vrai pour les liquides. Reinold et Rucker n'ont pu mettre en évidence aucune variation de la conductibilité électrolytique des bulles de savon quand on passe des lames les plus minces aux lames les plus épaisses. C'est la diminution de tension superficielle qui, dans leurs expériences, accuse l'existence des couches de passage, et cette diminution est extrêmement faible, comme le prouve l'expérience faite pour bien montrer l'existence de la discontinuité au bord du noir (1).

Pour rendre plus claire et plus simple l'exposition du sujet traité dans ce Mémoire, j'ai rejeté dans le dernier Chapitre l'examen de quelques objections, faciles à lever d'ailleurs, qu'on aurait pu faire à propos de quelques-unes de mes expériences et des conséquences que j'en ai tirées. J'ai étudié, dans le même Chapitre, l'influence du temps et de la température, principalement en tant que cette étude pouvait éclairer et affermir les résultats que je viens de résumer.

---

(1) J'ai rapporté cette expérience au n° 6 du Mémoire précédent déjà cité.

NOTE.

Franges que donne, par réflexion, une lame mince d'air comprise entre une plaque de verre et une lame mince d'iodure d'argent portée elle-même par une deuxième plaque de verre.

Un rayon incident I (*fig.* A), tombant sur la lame mince d'air,

Fig. A.

donne lieu à trois rayons réfléchis :

1° R_1 à la surface verre-air ;

2° R_2 à la surface air-iodure ;

3° R_3 à la surface iodure-verre.

Le système de franges obtenu par analyse spectrale du faisceau réfléchi total s'obtient en combinant ces trois rayons réfléchis ; on peut faire abstraction des autres rayons provenant de réflexions multiples.

Cas de l'incidence normale. — Traitons d'abord le cas de l'incidence normale ; nous supposerons la pellicule d'iodure assez mince pour qu'on puisse négliger l'absorption.

Combinons nos trois rayons réfléchis pour une couleur de longueur d'onde λ et de période T. Appelons

N l'indice du verre et n celui de l'iodure (par rapport à l'air, pour cette longueur d'onde) ;

D l'épaisseur de la couche d'air, d celle de la couche d'iodure.

Si nous représentons par $\sin 2\pi \frac{t}{T}$ la vitesse vibratoire sur le rayon incident I à son entrée dans la couche d'air, les vitesses vibratoires des trois rayons réfléchis, à leur sortie, au même

point et à la même époque t, seront :

$$\text{Pour } R_1\ldots\quad a\sin 2\pi\frac{t}{T}$$

$$\text{»}\quad R_2\ldots\quad -b\sin 2\pi\left(\frac{t}{T}-\frac{2D}{\lambda}\right)$$

$$\text{»}\quad R_3\ldots\quad c\sin 2\pi\left[\frac{t}{T}-\frac{2(D+nd)}{\lambda}\right]$$

en posant

$$a=\frac{N-1}{N+1};\quad b=\frac{4N}{(N+1)^2}\,\frac{n-1}{n+1};\quad c=\frac{4n}{(n+1)^2}\,\frac{4N}{(N+1)^2}\,\frac{n-N}{n+N}.$$

L'intensité A^2 du rayon réfléchi résultant sera représentée par l'expression

$$A^2=\left[a-b\cos\frac{4\pi D}{\lambda}+c\cos\frac{4\pi(D+nd)}{\lambda}\right]^2$$
$$+\left[b\sin\frac{4\pi D}{\lambda}-c\sin\frac{4\pi(D+nd)}{\lambda}\right]^2$$

ou, en développant, par

$$A^2=a^2+b^2+c^2+2a[c\cos(z+y)-b\cos z]-2bc\cos y,$$

si l'on pose

$$z=\frac{4\pi D}{\lambda};\qquad y=\frac{4\pi nd}{\lambda}.$$

Donnons à d une valeur constante; y sera constant; et cherchons la condition pour que A^2 soit minimum, c'est-à-dire pour qu'on ait une frange noire dans le spectre à l'endroit où la longueur d'onde est λ. D étant la seule variable, ce minimum sera fourni par l'équation $\frac{\partial A^2}{\partial D}=0$ avec la condition $\frac{\partial^2 A^2}{\partial^2 D}>0$. Cette équation et cette condition deviennent après réduction

$$(1)\qquad \tan z=\frac{\sin y}{\frac{b}{c}-\cos y}$$

et

$$(2)\qquad \frac{\sin y\cos 2z}{\sin z}>0.$$

Appelons z_1 l'arc compris entre $-\frac{\pi}{2}$ et $+\frac{\pi}{2}$ satisfaisant à (1);

il est facile de voir que tous les arcs z satisfaisant à (1) et (2) sont donnés par la formule

$$(3) \qquad z = 2k\pi + z_1. \qquad k = 0, 1, 2, 3, \ldots.$$

On en déduit

$$2D = k\lambda + \frac{\lambda}{2\pi} z_1.$$

z_1 est une fonction de d et de λ que la formule (1) permet de calculer.

Si donc l'on désigne par p, $p+1$, ... les numéros d'ordre des franges noires; par λ'_p, λ'_{p+1}, ... leurs longueurs d'onde; par $z_1^{(\lambda'_p)}$, $z_1^{(\lambda'_{p+1})}$, ... les valeurs de z_1 correspondantes, on aura

$$2D = p\lambda'_p + \frac{\lambda'_p}{2\pi} z_1^{(\lambda'_p)} = (p+1)\lambda'_{p+1} + \frac{\lambda'_{p+1}}{2\pi} z_1^{(\lambda'_{p+1})} = \ldots.$$

Application à la mesure de l'épaisseur de l'iodure par la méthode de Wiener. — Reprenons les notations du n° 38. On a pour l'incidence normale :

$$2(D + d) = p\lambda_p,$$

$$2D = (p-q)\lambda'_{p-q} + \frac{\lambda'_{p-q}}{2\pi} z_1,$$

d'où

$$2d = p\lambda_p - (p-q)\lambda'_{p-q} - \frac{\lambda'_{p-q}}{2\pi} z_1^{(\lambda'_{p-q})}.$$

Dans cette formule, nous pouvons, pour le terme en z_1, confondre λ'_{p-q} et λ_p. De plus, en transformant cette formule comme il a été fait au n° 38, nous aurons

$$2d + \frac{\lambda_p}{2\pi} z_1 = \lambda_p\left(q + \frac{p-q}{p+1}\frac{x}{\delta}\right).$$

Le second membre de cette équation est précisément ce que nous avons appelé $2d'$, et $\frac{\lambda_p}{2\pi} z_1$ est le double de la correction h:

$$h = \frac{\lambda_p}{4\pi} z_1, \qquad d = d' - h.$$

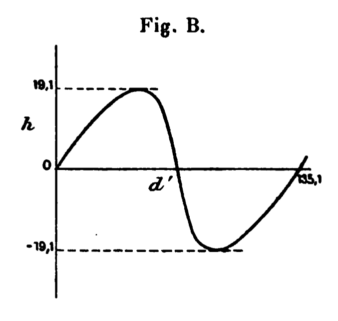
Il est facile de voir que h est une fonction périodique de y et,

par suite, de d et aussi de d', quand la longueur d'onde λ_p a une valeur donnée.

J'ai calculé les valeurs des coefficients a, b, c pour la longueur d'onde du sodium ($\lambda_p = 589$); puis j'ai donné à y onze valeurs entre o et 2π, j'en ai déduit les valeurs correspondantes de z_1, h, d et d' et j'ai enfin construit une courbe ayant pour abscisses les valeurs de d' et pour ordonnées celles de h; cette portion de courbe suffit pour qu'on puisse connaître la valeur de h relative à une valeur quelconque de d', puisque la courbe se reproduit périodiquement, la période en y étant 2π.

Je donne ci-dessous le Tableau des nombres ainsi calculés, et a courbe qu'on en déduit (*fig.* B) :

Fig. B.



N, indice du crown pour la raie D.... $N_D = 1,52$

n, indice de l'iodure d'argent........ $n_D = 2,18$ (Wernicke)

$$a = 0,206, \quad \frac{b}{c} = 2,518,$$
$$b = 0,355,$$
$$c = 0,141.$$

γ.	0.	$\frac{\pi}{8}$.	$\frac{\pi}{4}$.	0,37 π.	$\frac{\pi}{2}$.	$\frac{3\pi}{4}$.	π.	$\frac{5\pi}{4}$.	$\frac{3\pi}{2}$.	2π − 0,37 π.	$\frac{7\pi}{4}$.	$2\pi - \frac{\pi}{8}$.	2π.
$\frac{\partial}{\partial y}(\tang z_1)$	+	+	+	0	—	—	—	—	—	0	+	+	+
$\tang z_1$.	0	0,24	0,39	0,433	0,397	0,219	0	− 0,219	− 0,397	− 0,433	− 0,39	− 0,24	0
z_1.	0	0,075 π	0,118 π	0,13 π	0,12 π	0,069 π	0	− 0,069 π	− 0,12 π	− 0,13 π	− 0,118 π	− 0,075 π	0
$d = \frac{\lambda}{4n}\frac{\gamma}{\pi}$	0	$8^{\mu\mu},5$	$16^{\mu\mu},9$	$25^{\mu\mu}$	$33^{\mu\mu},7$	$50^{\mu\mu},6$	$67^{\mu\mu},6$	$84^{\mu\mu},5$	$101^{\mu\mu},3$	$110^{\mu\mu},1$	$118^{\mu\mu},2$	$126^{\mu\mu},6$	$135^{\mu\mu},1$
$h = \frac{\lambda}{4\pi}z_1$.	0	$11^{\mu\mu},0$	$17^{\mu\mu},4$	$19^{\mu\mu},1$	$17^{\mu\mu},7$	$10^{\mu\mu},2$	0	$-10^{\mu\mu},2$	$-17^{\mu\mu},7$	$-19^{\mu\mu},1$	$-17^{\mu\mu},4$	$-11^{\mu\mu},0$	0
$d' = d + h$.	0	$19^{\mu\mu},5$	$34^{\mu\mu},3$	$44^{\mu\mu},1$	$51^{\mu\mu},4$	$60^{\mu\mu},8$	$67^{\mu\mu},6$	$74^{\mu\mu},3$	$83^{\mu\mu},6$	$91^{\mu\mu}$	$100^{\mu\mu},8$	$115^{\mu\mu},6$	$135^{\mu\mu},1$

Cas de l'incidence oblique. — La même courbe peut encore servir, dans le cas de l'incidence oblique, si l'angle d'incidence α est très faible, ce qui est le cas de mes expériences ($\alpha = 11°$). Les abscisses représentent alors les valeurs de $d' \cos\alpha$, et les ordonnées, les valeurs h qu'il faut en retrancher pour obtenir les valeurs *vraies* de $d \cos\alpha$. Cela suppose, comme un calcul simple le montrerait, que l'on confonde avec l'unité le cosinus de l'angle de réfraction dans l'iodure, approximation légitime parce que cet angle est notablement inférieur à α et que $\cos\alpha = 0,98$.

En toute rigueur, il faudrait recalculer les coefficients a, b, c, un peu différents, pour l'angle $\alpha = 11°$, de ce qu'ils sont pour l'incidence normale. Mais on se rend facilement compte que les différences sont très faibles : elles n'altéreraient pas les valeurs de h de $\frac{1}{100}$, ce qui est tout à fait négligeable.

Utilisation de la courbe pour une couleur autre que le jaune du sodium. — Négligeons la dispersion de l'iodure. On voit, en se reportant aux formules indiquées plus haut, que la valeur de y est proportionnelle à $\frac{d}{\lambda}$. Soit alors d l'épaisseur vraie d'une couche d'iodure à mesurer d'après des pointés faits au voisinage d'une longueur d'onde λ. Ces pointés donnent une valeur brute d'; soit h_λ la correction qu'il faut en retrancher pour avoir d. Appelons d_j l'épaisseur d'une couche d'iodure telle que $\frac{d_j}{589} = \frac{d}{\lambda}$. Tout revient à calculer d_j.

Si, pour cette nouvelle couche, on faisait des pointés au voisinage de la raie D, on obtiendrait une valeur brute d'_j, et la courbe donnerait la correction h_j à faire pour obtenir d_j. Puisque l'on a

$$\frac{d}{\lambda} = \frac{d_j}{589},$$

les deux valeurs de y sont les mêmes dans les deux corrections ; les deux valeurs de h, h_λ et h_j sont alors proportionnelles aux longueurs d'onde λ et 589 ; on a

$$\frac{h}{\lambda} = \frac{h_j}{589}.$$

De cette formule et de la précédente on tire

$$\frac{d'}{\lambda} = \frac{d'_j}{589}.$$

Cela posé, il est facile de calculer l'épaisseur d que l'on cherche.

Les pointés au voisinage de la longueur d'onde λ fournissent en effet directement d'; on en tire

$$d'_j = 589 \frac{d'}{\lambda}.$$

Connaissant d'_j, la courbe de correction tracée pour le jaune donne h_j et l'on en conclut d_j, car $d_j = d'_j - h_j$. On en déduit enfin la valeur de d :

$$d = d_j \frac{\lambda}{589}.$$

Remarque. — Tous les calculs indiqués dans cette Note supposent qu'on néglige l'absorption de l'iodure, ce qui est légitime pour les faibles épaisseurs. Pour les grandes épaisseurs, il n'en est plus de même, mais alors la correction a beaucoup moins d'importance; elle devient une fraction de plus en plus négligeable de l'épaisseur totale.

Il est facile, en outre, de se rendre compte que l'absorption a pour effet d'écraser progressivement la courbe de correction (*fig.* B) sur l'axe des abscisses, les zéros restant toujours les mêmes. Les épaisseurs pour lesquelles la correction est nulle sont donc indépendantes de l'absorption.

ACTION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE ET DU FLUOR SUR LE VERRE;

Par M. Henri MOISSAN.

Depuis longtemps déjà, différents expérimentateurs ont insisté sur l'action que peut exercer une impureté sur la mise en train d'une réaction. On a discuté pour savoir si tel corps qui se combine avec facilité, à l'oxygène par exemple, ne deviendrait pas inerte ou si sa température de réaction ne serait pas reculée en l'absence de toute trace d'eau. Ces expériences touchent à des questions théoriques intéressantes; mais, à cause des difficultés qu'elles pré-

sentent, on comprend fort bien qu'elles aient été souvent contredites. Il nous suffira de rappeler, sur ce sujet, les travaux de Dubrunfaut ([1]) et ceux de Dumas ([2]), ainsi que les expériences plus récentes, sur le même sujet, de Dixon ([3]), de Shenstone ([4]), de Gautier et Charpy ([5]), de Brereton Baker ([6]) et de Gutmann ([7]).

D'autre part, nous rappellerons aussi que, dans ses études de Thermochimie, M. Berthelot a insisté maintes fois sur le rôle important, au point de vue de la combinaison, que peut jouer une trace d'un composé intermédiaire qui se forme, se dédouble, puis se reproduit ainsi sans cesse, entraînant enfin l'union totale des deux corps mis en réaction.

Nous avons pensé que cette étude de l'influence d'une trace d'impureté dans les réactions pouvait être reprise au moyen du fluor, ce corps simple étant le plus actif de tous ceux que nous connaissons.

On sait que, dans des expériences déjà anciennes,

([1]) DUBRUNFAUT, *Sur la combustibilité du carbone* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIII, p. 1395, et t. LXXIV, p. [illegible]; 1871 et 1872).

([2]) DUMAS, *Combustion du carbone dans l'oxygène* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV, p. 128 et 137; 18[illegible]).

([3]) DIXON, *Explosion of a mixture of carbonic oxid and oxygen* (*Report of the British Association*, p. 503; 1880, et *Journal of the Chemical Society of London*, t. XLIX, p. 94; 1886).

([4]) SHENSTONE and BECK, *Note on the preparation of platinous chloride and the interaction of chlorine and mercury* (*Proceedings of the Chemical Society of London*, t. IX, p. 338; 1893).

([5]) H. GAUTIER et G. CHARPY, *Sur la combinaison directe des métaux avec le chlore et le brome* (*Comptes rendus*, t. CXIII, p. [illegible]; 1891).

([6]) H.-B. BAKER, *The influence of moisture on chemical action* (*Journal of the Chemical Society of London*, t. XLVII, p. 353; 188[illegible]. — *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, p. 571; 1888. — *Proceedings of the Chemical Society of London*, t. IX, p. 129; t. X, p. 111, t. XIV, p. 99; 1893, 1894 et 1898.)

([7]) GUTMANN, *Untersuchungen Baker's über die Nichtvereinigung von troknem Chlorwasserstoff und Ammoniac, etc.* (*Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCXCIX, p. 267; 1898).

Louyet avait indiqué que l'acide fluorhydrique sec n'attaquait pas le verre. On s'est servi, quelquefois, pour constater l'attaque du verre par l'acide fluorhydrique et les fluorures, de l'aspect que prenait le verre mis au contact de ces corps. Le verre était dépoli. Mais il peut arriver, quand l'acide fluorhydrique réagit sur le verre dans des conditions de concentration déterminées, que le verre sorte de ce liquide avec un poli parfait, bien que, par la balance, on constate nettement une diminution de poids. Le phénomène est analogue au polissage de certains calcaires durs par l'action de l'acide chlorhydrique étendu.

Nous avons déjà fait remarquer que les expériences de Louyet comportaient une autre cause d'erreur. Ce savant avait desséché son acide fluorhydrique au moyen d'anhydrique phosphorique, et il pensait ainsi obtenir des vapeurs d'acide fluorhydrique absolument privées d'eau. Or l'anhydride fluorhydrique réagit à la température ordinaire sur l'anhydride phosphorique pour donner naissance au gaz que nous avons découvert en 1886 : l'oxyfluorure de phosphore PF^3O. Ce gaz sec n'attaque pas le verre.

Nous rappellerons aussi que Gore (1) estime que le verre n'est pas attaqué par l'acide fluorhydrique absolument sec. Ce savant a tiré ces conclusions de l'expérience suivante : il a chauffé du fluorure d'argent dans une atmosphère d'hydrogène et, d'après lui, la transformation de l'hydrogène en hydracide est complète, et l'acide fluorhydrique, ainsi préparé, n'exerce aucune influence sur le verre.

Nous ne nous arrêterons pas aux critiques qui ont été faites (2) de la préparation du fluorure d'argent de M. Gore; elles étaient déplacées.

---

(1) Gore, *On silver fluoride* (*Philosophical Transactions of the Royal Society of London,* t. CLX, p. 227; 1869).

(2) Prat, *Recherches sur la constitution chimique des composés*

Cependant nous rappellerons que cette préparation est très délicate et qu'il est important d'employer de l'acide fluorhydrique et du carbonate d'argent absolument purs.

Fremy (1) avait antérieurement établi d'une façon bien nette la formation possible d'un oxyfluorure, puis sa décomposition par la chaleur avec mise en liberté d'oxygène et d'argent métallique (2); mais nous pensons qu'il existe d'autres causes d'erreur dans les expériences de M. Gore.

Pour réaliser cette synthèse de l'acide fluorhydrique, M. Gore s'est servi d'un cylindre de platine presque horizontal, réuni par un mastic à un autre appareil de platine. Ce dernier se terminait par un cylindre de même métal portant une graduation extérieure et disposé dans un vase de verre renfermant du mercure. L'appareil était rempli de gaz hydrogène dont le volume avait été exactement déterminé, et le tube de platine contenait du fluorure d'argent sec. On chauffait alors pendant trente à quarante-cinq minutes, parfois une heure, le fluorure d'argent, pour produire l'acide fluorhydrique.

Tout l'appareil était maintenu par un courant d'air chaud à une température voisine de 100°. Le changement de volume était mesuré par le déplacement du mercure dans l'espace annulaire.

Cette expérience était compliquée, la mesure de la variation de volume peu exacte, et nous ne devons pas oublier que le platine porté au rouge devient perméable aux gaz.

---

fluorés et sur l'isolement du fluor (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 345; 1867.)

(1) FREMY, *Recherches sur les fluorures* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XLVII, p. 15 1856 .

(2) Depuis les recherches de M. Gore, M. Guntz a obtenu le fluorure d'argent anhydre, sous forme d'une poudre amorphe, jaune d'or, se dissolvant dans l'eau sans résidu sensible: *Recherches thermiques sur les combinaisons du fluor avec les métaux* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. III, p. 13; 1884).

De plus, M. Gore n'a pas établi que le gaz produit dans son expérience était bien de l'acide fluorhydrique.

Il dit, il est vrai : « La vapeur acide obtenue en chauffant le fluorure d'argent avec l'hydrogène en vase clos, comme il vient d'être décrit, a été transvasée sur le mercure dans des vases en verre. Le produit était incolore, transparent; il ne corrodait pas le verre et ne le dépolissait en aucune façon, pourvu que l'humidité fît complètement défaut, mais s'il y avait la moindre trace de vapeur d'eau, la surface du verre perdait aussitôt son brillant. Un fragment de glace introduit dans ce vase suffisait pour que le verre fût aussitôt attaqué et rendu complètement opaque. La vapeur d'acide, en s'échappant d'un vase qui la renferme à l'état anhydre, condense l'humidité de l'atmosphère autour de l'orifice de sortie. »

Mais tous ces caractères sont communs à certains fluorures de métalloïdes tout aussi bien qu'à l'acide fluorhydrique. L'analyse du corps gazeux n'a pas été faite.

Un fragment de glace, introduit dans une atmosphère de fluorure de silicium, produit de suite des vapeurs d'acide fluorhydrique qui attaquent le verre.

Le phénomène serait identique avec un grand nombre d'oxyfluorures gazeux encore peu connus, tels que les oxyfluorures de soufre par exemple.

Nous ferons remarquer aussi que M. Gore n'a pas obtenu une concordance bien grande entre le volume final de l'acide fluorhydrique et le volume primitif de l'hydrogène. D'après l'équation ci-dessous nous devrions trouver, en effet, pour un volume d'hydrogène deux volumes d'acide fluorhydrique

$$2AgF + \underbrace{H^2}_{2\text{ vol.}} = \underbrace{2HF}_{4\text{ vol.}} + 2Ag.$$

Il est vrai que s'il existe en même temps de la vapeur d'eau la réaction sera plus compliquée : une partie de

cette vapeur d'eau pouvant être maintenue à l'état gazeux puisque le résidu était mesuré à la température de 100°; mais une partie pouvant aussi réagir sur le fluorure d'argent pour donner de l'oxyfluorure d'argent et de l'acide fluorhydrique. En résumé, l'expérience était beaucoup trop complexe pour que l'on puisse en déduire la composition en volumes de l'acide fluorhydrique.

Du reste, dans son Mémoire M. Gore a bien mentionné cette formation de vapeur d'eau : « Dans chaque cas, pendant la décomposition du sel d'argent par l'hydrogène, après l'expansion due à la chaleur, il se produisit une grande contraction; par exemple $163^{cc},87$ étaient réduits à $106^{cc},5$ et, en retirant la lampe et laissant l'appareil se refroidir à +12°, la contraction devenait plus considérable. Cette contraction est probablement due à une petite quantité d'air dont l'oxygène donnait de l'eau et aussi à la liquéfaction partielle de l'acide fluorhydrique. »

J'ajouterai maintenant que je regarde l'expérience de M. Gore comme très sincère; j'en critique l'interprétation, mais, dans mon esprit, cette critique ne diminue en rien le mérite des recherches originales et consciencieuses de ce savant.

Action de l'acide fluorhydrique sur le verre. — Pour étudier l'action de l'acide fluorhydrique sur le verre, nous avons décomposé d'abord des fluorures parfaitement privés d'eau, par l'acide sulfurique monohydraté bouilli dans un tube de verre retourné sur du mercure bien sec. Dans ces conditions, il se produit rapidement de l'acide fluorhydrique qui reste gazeux pour peu que la température soit supérieure à +20°, et le verre est de suite attaqué. Mais on peut objecter à ces expériences que l'acide sulfurique monohydraté contient de l'eau et que l'acide fluorhydrique formé n'est pas absolument sec. Si l'on remplace l'acide sulfurique monohydraté par l'acide de Nordhausen, riche

en anhydride sulfurique, on voit se dégager un corps gazeux qui ne tarde pas à se condenser dans l'excès de liquide acide et qui est formé en grande partie d'acide fluosulfonique que MM. Thorpe et Walter Kirman ont étudié.

Dans cette dernière expérience, le verre est encore attaqué.

Pour éviter les objections dues à l'emploi de l'acide sulfurique, qui dissout l'acide fluorhydrique, nous avons fait réagir l'anhydride fluorhydrique sur le verre absolument sec.

L'expérience était disposée de la façon suivante : une nacelle de platine, remplie de fluorhydrate de fluorure de potassium fondu dans un courant de gaz sec, était introduite, encore chaude et à l'abri de l'humidité de l'air, dans un tube de platine parfaitement desséché. Ce tube de platine était fermé par des ajutages à vis de même métal. Il était traversé par un courant de gaz acide carbonique pur, séché par de la ponce phosphorique et de la tournure brillante de sodium. Il n'entrait pas naturellement dans tout l'appareil de liège ou de caoutchouc. Les joints étaient formés de tubes à frottement doux, recouverts de paraffine, corps qui n'est pas attaqué par l'acide fluorhydrique.

L'extrémité de l'ajutage de platine qui était disposé après la nacelle renfermant le fluorure venait déboucher dans un tube de verre recourbé en forme d'U et qui avait été, au préalable, séché avec le plus grand soin. L'autre branche du tube en U laissait passer un tube abducteur dont l'extrémité trempait dans du mercure recouvert d'acide sulfurique. Cette expérience étant ainsi préparée, on laissait passer le courant d'acide carbonique absolument sec pendant deux heures à la température ordinaire. On interceptait ensuite le courant de gaz et l'on chauffait lentement la nacelle contenant le fluorhydrate de fluorure. De l'acide fluorhydrique gazeux se produisait aussitôt en abondance, et, dès qu'il arrivait au contact du verre, ce

dernier était d'abord dépoli puis rapidement corrodé.

Après une expérience de quinze minutes, le tube avait perdu de son poids $0^{gr},332$.

Cette expérience, répétée trois fois, nous a toujours donné les mêmes résultats.

Il est à remarquer, ainsi que nous l'avons signalé plus haut, que l'attaque du verre ne se produit que sur une longueur de quelques centimètres, à partir de l'extrémité mise en contact avec l'acide fluorhydrique. Dans le reste de l'appareil, le fluorure de silicium, qui a pris naissance, n'agit plus sur le verre.

Nous avons repris cette étude de l'action de l'acide fluorhydrique sur le verre sous une autre forme. Nous avons retourné sur le mercure une éprouvette en verre mince de 100^{cc} de capacité environ. Dans cette éprouvette était disposée une petite spirale de platine qui était mise en communication avec les conducteurs d'un accumulateur. Au milieu de la spirale de platine et entouré d'une feuille de même métal se trouvait disposé un petit cylindre de fluorhydrate de fluorure de potassium fondu. Ce dernier avait été placé dans l'appareil lorsqu'on venait de le fondre et qu'il était encore chaud. L'éprouvette et les tubes recourbés, en verre, qui laissaient passer les fils conducteurs, avaient été séchés, au préalable, à l'étuve à $+150°$. Le mercure sur lequel l'éprouvette était retournée avait été privé d'humidité avec soin, et il était disposé dans une capsule de porcelaine placée sur un fourneau à gaz. On portait ensuite cette capsule et le mercure qu'elle contenait à la température de $+200°$ pendant cinq heures et, durant ce temps, ce petit appareil était traversé par un courant d'azote, desséché au moyen d'anhydride phosphorique et de tournure de sodium, à surface bien brillante.

Après cette dessiccation, on laissait l'appareil reprendre la température du laboratoire, puis on arrêtait le passage

de l'azote. Dans ces conditions, on avait une petite quantité de fluorhydrate de fluorure de potassium sec ([1]) au milieu d'une atmosphère d'azote contenue dans un vase de verre fermé par du mercure.

On faisait alors passer le courant électrique, pendant un instant très court, dans la spirale de platine qui était de suite portée au rouge. Une petite quantité de gaz acide fluorhydrique se dégageait, et, bien que l'expérience n'eût duré que quelques secondes, bien que la paroi de l'éprouvette n'eût pas eu le temps de s'échauffer, la surface intérieure du verre était de suite dépolie.

L'expérience a été répétée une seconde fois, la quantité d'acide fluorhydrique mise en liberté a été très faible; et, cependant, l'attaque du verre s'est encore produite.

Cette même expérience a été répétée sous une autre forme.

Nous avons démontré précédemment que les trois fluorures de phosphore, qui sont gazeux, n'attaquaient pas le verre lorsqu'ils étaient bien privés d'humidité. De plus, nous avons établi que le mélange d'hydrogène et de trifluorure ou de pentafluorure, traversé par des étincelles d'induction, produisait des vapeurs de phosphore et d'acide fluorhydrique.

En répétant ces expériences, nous avons pu établir à nouveau que l'acide fluorhydrique gazeux qui se produisait dans ces conditions attaquait le verre à la température ordinaire. Or, dans cette dernière expérience, le mélange de trifluorure et d'hydrogène était suffisamment sec pour n'avoir pas produit, pendant vingt-quatre heures, la moindre irisation à la surface interne de l'éprouvette.

([1]) Nous rappelons que le fluorhydrate de fluorure de potassium est un composé beaucoup moins hygroscopique que le fluorure de potassium.

De toutes ces expériences nous concluons que l'acide fluorhydrique anhydre gazeux attaque le verre à la température ordinaire.

Action du fluor sur le verre. — Nous devons rappeler, tout d'abord, que le fluor liquide, obtenu vers — 187° par M. Dewar et l'auteur de ce Mémoire, n'agissait pas sur le verre à cette basse température. Mais dans toutes les expériences sur le fluor gazeux, que nous avons décrites jusqu'ici, ce gaz attaquait le verre. Nous rappellerons que ce fluor était préparé par électrolyse du fluorure de potassium en solution dans l'acide fluorhydrique. Par suite d'une action secondaire du métal alcalin mis en liberté au pôle négatif, l'hydrogène se dégageait à ce pôle, tandis qu'au pôle positif on recueillait du fluor. Ce corps simple était pnrifié des vapeurs d'acide fluorhydrique entraînées par son passage dans un petit serpentin de cuivre maintenu à — 23°; enfin, par son contact avec du fluorure de sodium bien sec.

Le fluor, préparé ainsi, ne fumait plus à l'air; mais, comme nous le faisions remarquer plus haut, il attaquait toujours le verre.

Après avoir varié l'expérience que nous avons décrite précédemment et nous être assuré qu'une très petite quantité d'acide fluorhydrique répandue dans nn gaz inerte suffisait pour dépolir le verre, nous avons cherché à retenir avec plus de soin les dernières traces d'acide fluorhydrique, et pour cela nous nous sommes adressé à un procédé physique.

L'acide fluorhydrique bout à + 19°,5 (Moissan); il se solidifie d'après Wroblewsky à la température de — 92°. Nous avons pensé que, étant donné le point de liquéfaction du fluor qui est voisin de — 187° (Moissan et Dewar) et celui de l'acide fluorhydrique, il nous serait facile de débarrasser le gaz fluor des dernières traces d'acide en portant

le mélange gazeux à une température inférieure au point de solidification de l'acide fluorhydrique et très voisine du point de liquéfaction du fluor ([1]).

Le fluor, préparé dans un appareil en cuivre et purifié ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, passait ensuite dans un petit tube de verre plongé dans l'air liquide. L'extrémité de ce tube en U était terminée par une série d'ampoules, séparées les unes des autres par des parties étranglées.

L'extrémité du tube à ampoules était mise en communication avec une atmosphère d'air absolument desséché. On produit un dégagement régulier de gaz fluor et bientôt tout l'air de l'appareil est chassé par déplacement. Le tube de verre s'emplit de gaz fluor, et l'on scelle les ampoules dans la partie étranglée au moyen de la flamme du chalumeau. Le fluor réagissant sur le verre sec, dans la partie étranglée même chaude, ne peut pas produire la moindre trace d'acide fluorhydrique puisqu'il n'y a pas d'hydrogène en présence.

Après l'expérience, on reconnaît que le verre n'a pas été dépoli. Le verre d'une série d'ampoules ainsi préparées avait, après deux semaines, conservé le brillant du premier jour.

Une de ces ampoules est-elle portée sur la cuve à mercure, on voit, en brisant la pointe, que le mercure monte, dans le tube de verre, d'une petite quantité; il se forme, à la surface du métal, une petite couche de fluorure de mercure, puis l'attaque s'arrête. Nous avons pu conserver ainsi, pendant plusieurs jours, du fluor pur dans des appareils de verre sur la cuve à mercure, à la condition de ne pas rompre la pellicule de fluorure métallique. Si

---

([1]) Nous ajouterons que cette méthode peut être employée pour séparer des traces d'eau dans les gaz et que nous l'utilisons en ce moment dans l'étude de quelques réactions.

l'on agite le tube, cette mince couche de fluorure de mercure se brise, et l'absorption se produit avec facilité. L'ampoule s'emplit alors complètement de mercure, et, si ce métal est bien privé d'humidité, le verre reste inattaqué.

Nous avons cherché ensuite à reconnaître si ces expériences ne pouvaient pas réussir en refroidissant le fluor tel qu'il sort de l'appareil, à une température beaucoup moins basse que celle fournie par l'air liquide. Nous avons condensé les vapeurs d'acide fluorhydrique entraînées, au moyen d'un mélange d'acide carbonique et d'acétone qui donne avec facilité —85° et qui nous a permis, dans une dernière série d'expériences, d'atteindre —95°.

Nous avons pu alors préparer, avec du verre sec, un certain nombre de ces ampoules et nous avons reconnu que le fluor, qui paraissait bien exempt de vapeurs d'acide fluorhydrique, n'attaquait à la température ordinaire ni le cristal, ni le verre blanc, ni le verre vert, ni le verre de Bohême. Bien plus, des ampoules de ces différents verres, remplies de fluor et maintenues deux heures à une température de 100° dans l'eau bouillante, n'ont pas été attaquées. Il va de soi que ces expériences ne réussissent qu'avec des verres absolument propres et secs.

La plus petite trace de matière organique adhérant au verre étant brûlée par le fluor à la température ordinaire et fournissant de l'acide fluorhydrique, ce dernier intervient plus ou moins rapidement et l'attaque se produit.

Je considère cette dernière expérience comme importante, car elle démontre bien l'action exercée sur le verre par une très petite quantité d'acide fluorhydrique noyée dans un grand excès de gaz fluor. Si l'une de nos ampoules de verre, remplies de fluor, contient une impureté organique mperceptible, adhérente à la paroi, on ne voit aucune attaque se produire tout d'abord. Mais, plusieurs

jours après, la surface du verre devient irisée; puis un léger voile se forme autour du point où se trouvait la matière organique et, finalement, tout l'intérieur de l'ampoule ne tarde pas à se dépolir.

Après un certain temps, deux à trois semaines, on remarque cependant une différence bien nette entre les ampoules qui ont été préparées avec du fluor refroidi à — 95° ou refroidi au moyen d'air liquide. Tandis que, dans le cas de l'air liquide, si la température a été voisine de — 180°, le verre des ampoules reste tout à fait transparent; au contraire, si le fluor n'a été porté qu'à la température de — 95°, le verre s'irise d'abord, puis s'attaque ensuite très lentement.

Trois à quatre mois plus tard, la surface externe de l'ampoule présente un léger dépoli qui augmente avec le temps. Ces expériences sont décisives et démontrent bien l'influence d'une trace d'impureté sur la marche d'une réaction.

Nous pouvons employer ici le mot de *trace* dont les chimistes abusent parfois, car la quantité de vapeurs d'acide fluorhydrique qui, dans un volume de fluor de 10^{cc}, correspond à la différence de tension de l'acide fluorhydrique solide entre — 95° et — 180°, n'est certainement pas appréciable à la balance. Quelque faible que puisse être cette quantité, elle est cependant suffisante pour produire l'attaque d'un verre dont la surface est absolument dépouillée de toute matière organique.

Pour démontrer que l'attaque du verre se produit grâce à la présence de l'acide fluorhydrique nous avons encore fait l'expérience suivante :

Nous avions du fluor placé dans un tube de verre, sur le mercure sec, depuis trois jours, et le tube avait conservé sa transparence. Nous avons alors fait passer dans ce tube un petit fragment de fluorure de potassium

fondu, corps très hygroscopique qui avait fixé, pendant une demi-minute de contact avec l'air atmosphérique, une très petite quantité d'humidité. Dès que ce fluorure eut pénétré dans l'atmosphère gazeuse de fluor, on vit, en quelques instants, le tube s'iriser lentement à sa partie inférieure et cette irisation ne tarda pas à s'élever dans tout le tube.

Nous avons signalé plus haut l'emploi de verre dont la surface était dépouillée complètement de matières organiques. Nous ajouterons que, pour débarrasser ainsi nos ampoules de verre de toute trace de matière organique, nous avons liquéfié le fluor dans un petit serpentin de verre; puis, en laissant ce serpentin reprendre une température plus élevée, nous avons balayé ainsi tout le tube à ampoules par du gaz fluor, qui ne laisse subsister aucune matière organique, puisqu'il le détruit à la température ordinaire. L'excès de fluor entraîne l'acide fluorhydrique formé.

Les ampoules sont ensuite scellées par un petit dard de chalumeau et le verre reste absolument transparent.

Que devient ensuite le fluor dans cette enveloppe de verre?

Si l'on ouvre une de ces ampoules sur la cuve à mercure après quatre à cinq jours, on peut constater qu'elle est encore remplie de fluor. Ce dernier gaz est en effet entièrement absorbé par le mercure après agitation et il ne reste qu'un onglet de gaz étranger.

Mais l'expérience fournit des résultats différents si l'on étudie l'ampoule après un temps plus long, par exemple soixante jours.

On remarque alors que tout le gaz contenu dans l'ampoule ne s'absorbe plus par le mercure. Nous citerons comme exemple l'expérience suivante : une ampoule de verre ordinaire à base de soude a été remplie de fluor bien privé d'acide fluorhydrique le 10 novembre 1899, elle est

ouverte le 23 janvier 1900. L'expérience a donc duré soixante-huit jours, et l'ampoule avait été abandonnée à la température du laboratoire. A la fin de janvier 1900, la surface intérieure était très légèrement irisée. Pour reconnaître cette irisation, il fallait regarder sous une certaine incidence. L'ampoule est pesée pleine de fluor; puis on entame la pointe par un trait de lime, on casse cette pointe sous le mercure sec, et l'on remarque que le volume a diminué. On agite ensuite pour absorber le fluor et l'on recueille le gaz restant. L'ampoule est ensuite pesée pleine de mercure pour en déterminer le volume intérieur.

Le gaz non absorbé par le mercure est mesuré et analysé. On décompose par l'eau le fluorure de silicium; on traite ensuite par le pyrogallate de potassium pour absorber l'oxygène; enfin, il reste un résidu non absorbable. Les différents volumes, ramenés à 0° et à 760^{mm}, nous ont donné les chiffres suivants :

Fluor restant	4,76
Fluorure de silicium	0,16
Oxygène	3,32
Gaz non absorbable	0,33
	8,57

Il ressort donc de cette expérience que le fluor à la température ordinaire attaque lentement le verre et que ce gaz est remplacé par un volume plus petit d'oxygène. Cette attaque se fait sans que le verre paraisse sensiblement dépoli. Mais, une fois que le tube est au contact de l'air humide, il perd sa transparence. Il est vraisemblable qu'il se forme, dans cette attaque du verre, un oxyfluosilicate analogue aux composés de Marignac.

Nous remarquons ici que la quantité de fluorure de silicium est très faible. Nous devons attribuer sa formation à l'élévation de température nécessaire pour souder les extrémités de l'ampoule.

Si l'ampoule de verre remplie de fluor contient à sa

surface interne quelques traces de matière organique, il se produit une très petite quantité d'acide fluorhydrique et l'attaque se produit lentement, comme nous l'avons fait remarquer précédemment. Cette attaque est visible, car le verre se dépolit peu à peu.

Après cinquante jours une semblable ampoule contenait :

Fluor restant	2,29
Oxygène	3,87
Fluorure de silicium	1,31
Gaz non absorbable	0,11

D'après ces analyses, le fluor bien exempt d'acide fluorhydrique n'attaque le verre qu'avec une grande lenteur et, dans ce cas, le fluor déplace lentement l'oxygène du silicate double.

De plus ces expériences, en nous permettant de manier le fluor pur sur la cuve à mercure dans des appareils en verre, nous ont amené à donner une forme nouvelle à la combustion du soufre, de l'iode, du brome, du silicium et du carbone. Les corps gazeux qui se produisent dans ces réactions peuvent, dès lors, être étudiés avec plus de facilité et l'on peut se rendre compte de suite des variations de volumes.

Nous ajouterons que cette propriété inattendue du fluor nous permet, en ce moment, de poursuivre de nouvelles recherches sur les fluorures de métalloïdes, recherches qui seront publiées plus tard.

SUR LA COMPOSITION EN VOLUMES DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE ;

PAR M. HENRI MOISSAN.

Dans une première série d'expériences, nous avons essayé de faire réagir directement un volume déterminé de fluor sur un volume connu d'hydrogène.

Nous avons démontré précédemment que ces deux corps simples gazeux se combinent à l'obscurité sans qu'il soit besoin d'aucune énergie étrangère. D'autre part, en collaboration avec M. Berthelot, nous avons établi que la formation de l'acide fluorhydrique, en partant des éléments, se produisait avec un dégagement de $38^{Cal},6$ (1). Ce chiffre montre avec quelle énergie la combinaison se produit; il fait comprendre pourquoi nos premiers essais n'ont pu nous mener à une méthode exacte; la réaction était trop violente.

Nous avons employé alors une méthode détournée qui consiste à faire agir un volume connu de fluor sur l'eau, et à mesurer le volume de l'oxygène produit :

$$H^2O + F^2 = 2HF + O.$$

Nous avons montré précédemment que l'oxygène qui se forme dans cette réaction était fortement ozonisé.

Voici comment l'expérience était disposée :

Le fluor était obtenu dans l'appareil à électrolyse en cuivre que nous avons décrit précédemment. Lorsque le dégagement gazeux avait déjà duré deux heures, de telle sorte que la préparation électrolytique était devenue bien régulière, on recueillait dans des tubes gradués, placés sur un cristallisoir rempli d'eau, le gaz qui se dégageait à chaque pôle. On décomposait ensuite l'ozone produit en chauffant l'éprouvette de verre, de façon à le ramener à l'état d'oxygène, et l'on reconnaissait alors que les volumes des deux gaz étaient à peu de chose près dans le rapport de 1 à 2. Nous indiquerons les chiffres suivants, fournis par quelques-unes de nos expériences :

(1) Berthelot et Moissan, *Chaleur de combinaison du fluor avec l'hydrogène* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXIII, p. 570).

Volume du gaz recueilli dans le même temps.

Oxygène.	Hydrogène.
cc	cc
21,45	43,50
24,25	49,20
26,10	52,80

La concordance entre les volumes d'hydrogène produits au pôle négatif et les volumes d'oxygène dégagés au pôle positif par suite de la réaction secondaire du fluor sur l'eau, nous indique déjà que la composition en volumes de l'acide fluorhydrique, contenu dans l'électrolyseur de cuivre, correspondait bien à des volumes égaux d'hydrogène et de fluor.

Dans une deuxième série d'expériences, la question a été étudiée d'une manière plus complète. Pour cela, notre appareil à électrolyse était disposé de façon à permettre de recueillir, sur l'eau, l'hydrogène qui se produisait au pôle négatif. Le fluor du pôle positif passait dans un petit barboteur en verre enduit intérieurement de paraffine, contenant de l'eau à la température du laboratoire. A la suite de ce barboteur se trouvait un tube de verre horizontal dont une partie était chauffée avec un bec de gaz vers 500°, de façon à détruire l'ozone formé. Enfin, le gaz était recueilli dans un tube gradué rempli d'eau. Le petit barboteur et le tube horizontal avaient été, au préalable, remplis d'azote pur.

Lorsque l'appareil était ainsi disposé, on faisait passer le courant dans l'électrolyseur en cuivre, et l'on recueillait au pôle négatif de l'hydrogène et au pôle positif un mélange d'azote et d'oxygène, ce dernier gaz provenant de la décomposition de l'eau par le fluor. A un moment donné, le courant électrique était arrêté et l'on balayait le fluor restant dans le barboteur au moyen d'un courant d'azote.

Le gaz recueilli au pôle positif était mesuré, puis analysé par le pyrogallate de potassium. On déduisait de cette analyse le volume exact d'oxygène produit. Voici les résultats

de ces deux expériences :

Volume de l'hydrogène.	Volume de l'oxygène.
cc	cc
49,0	24,5
45,5	23,7

D'après ces chiffres, le volume d'oxygène est la moitié du volume de l'hydrogène, exactement dans le premier cas et d'une façon très approchée dans le second. Par conséquent, l'acide fluorhydrique gazeux est formé de volumes égaux de fluor et d'hydrogène.

Nous avons songé alors à vérifier ce résultat en titrant l'acide fluorhydrique qui s'était formé dans la décomposition de l'eau par le fluor; mais les chiffres trouvés ont toujours été un peu faibles, et nous avons pensé, pour utiliser ce procédé de vérification, à donner une autre forme à l'expérience.

Nous avons indiqué précédemment que le fluor, débarrassé des vapeurs d'acide fluorhydrique qu'il peut contenir par un abaissement de température de —180°, n'avait pas d'action sur le verre sec; de plus, ce fluor, placé sur la cuve à mercure, forme à la surface du métal une couche de fluorure, qui, si elle n'est pas brisée, limite l'action chimique de ce gaz. On peut donc, dans ces conditions, avoir un volume déterminé de fluor dans une éprouvette de verre, fermée par du mercure. Si l'on place ensuite, avec précaution, le tube dans un petit cristallisoir rempli d'eau, le mercure tombe au fond du cristallisoir; il se produit de suite de l'acide fluorhydrique qui entre en solution dans l'eau, et il reste dans le tube de verre de l'oxygène ozonisé. On lit le volume de ce gaz; puis, dans une expérience comparative faite en même temps et dans les mêmes conditions, on titre l'ozone; enfin, on dose très exactement l'acide fluorhydrique qui est entré en solution dans l'eau.

La quantité d'acide fluorhydrique trouvée vérifie, dès

lors, le volume d'oxygène recueilli dans nos expériences, pour lesquelles l'oxygène renfermait 10 pour 100 d'ozone.

Les chiffres obtenus dans cette nouvelle série d'expériences sont résumés dans le Tableau suivant :

Volume de fluor mesuré.	Volume d'oxygène trouvé.	Volume d'oxygène théorique.	Volume de l'acide fluorhydrique trouvé.	Volume de l'acide fluorhydrique théorique.
cc	cc	cc	cc	cc
12,5	6,40	6,25	24,49	25,00
14,7	7,24	7,35	30,02	29,40
20,8	10,70	10,40	39,60	41,60

De l'ensemble de nos expériences, nous pouvons donc conclure que l'acide fluorhydrique est formé de volumes égaux de fluor et d'hydrogène.

Nous rappellerons maintenant que M. Mallet ([1]), professeur à l'Université de Virginie, a déterminé la densité de l'acide fluorhydrique à $+30°$ et qu'il a trouvé, par rapport à l'hydrogène, la valeur 19,66.

Quelques années plus tard, MM. Thorpe et Hambly ([2]) ont repris cette détermination, et à $+32°$ ils regardent cette densité comme égale à 19,87. Ces chiffres correspondraient à H^2F^2. Mais jusqu'à la température de $+88°,1$ cette densité diminue et, d'après MM. Thorpe et Hambly, elle devient égale à 10,29 pour cette température.

En résumé, la densité gazeuse de l'acide fluorhydrique varie très rapidement avec la température aux environs de son point d'ébullition. On sait qu'il en est de même pour l'acide acétique, le peroxyde d'azote et d'autres composés.

C'est donc à partir de 88°,1 que l'acide fluorhydrique se comporte comme l'acide chlorhydrique, sous le rapport de la composition en volumes.

Il est facile de voir en effet qu'avec cette valeur, et en

([1]) Mallet, *Sur le poids moléculaire de l'acide fluorhydrique* (*Amer. chem. Journ.*, t. III, p. 189; 1881).

([2]) Thorpe et Hambly, *Densité de vapeur de l'acide fluorhydrique* (*Chem. Soc.*, t. LIII, p. 765 et t. LV, p. 163; 1888 et 1889).

tenant compte de la densité du fluor, ainsi que des rapports des volumes de l'hydrogène et du fluor que nous avons déterminés, le volume de l'acide fluorhydrique est égal à la somme des volumes de l'hydrogène et du fluor qu'il renferme.

En désignant par x le volume de l'acide fluorhydrique gazeux, par V les volumes égaux de l'hydrogène et du fluor qu'il contient, on aura

$$V \times 0{,}0695 + V \times 1{,}266 = x \times 10{,}29 \times 0{,}0695;$$

d'où l'on déduit

$$x = V \times \frac{1{,}3355}{0{,}7152},$$

ou très sensiblement

$$x = 2V.$$

En résumé, un volume de fluor s'unit à un volume égal d'hydrogène pour donner un volume double de gaz acide fluorhydrique.

ÉTUDE SUR LES ÉMÉTIQUES;

PAR M. G. BAUDRAN.

PRÉLIMINAIRES.

Sauf pour l'antimoine et l'arsenic, la plupart des corps regardés comme des émétiques sont amorphes et, malgré de belles apparences, ne possèdent aucune cristallisation.

Nous verrons plus tard que, lorsqu'on cherche à faire dans ces derniers le dosage de l'acidité libre par une solution de potasse titrée, les quantités obtenues ne répondent nullement à celles que l'on pourrait espérer trouver dans un corps dérivant de l'acide tartrique et dont une fonction acide doit être libre.

Jusqu'ici, on s'était servi, pour leur préparation, du bitartrate de potassium naturel possédant comme pouvoir rotatoire, d'après Landolt, $[\alpha]_D = +22^\circ 61'$. La vérifica-

tion de cette valeur nous a toujours donné des quantités moindres ou variables.

Ce fait nous a conduit à avoir recours au bitartrate de potassium obtenu en partant de l'acide tartrique purifié par des cristallisations répétées et du tartrate neutre de potassium préparé en saturant ce même acide tartrique par la potasse, combinés molécule à molécule. Nous l'appellerons *crème de tartre artificielle* par différence avec le produit naturel.

L'expérience nous a prouvé que ce corps cristallisait plus facilement que le produit naturel et dans le même système. Il s'en éloigne par certaines propriétés physiques.

Le bitartrate de potassium artificiel possède, en effet, presque la même solubilité à froid, c'est-à-dire qu'une partie se dissout dans un peu plus de 250 parties d'eau froide, exactement dans 270.

A l'ébullition une partie exige 22 parties d'eau.

Mais ce qui est invariable, c'est le pouvoir rotatoire. Il est de $[\alpha]_D = + 13^\circ 20'$.

Cette divergence marquée dans les pouvoirs rotatoires de la crème de tartre naturelle fournit l'explication des chiffres différents relevés dans de nombreuses observations faites sur l'émétique. Nous venons de voir que la crème de tartre artificielle était invariable; dès lors, les produits que l'on en obtiendra seront eux-mêmes invariables. Ce seront les véritables types des groupes que nous avons formés.

En faisant réagir un oxyde hydraté tel que ceux d'antimoine, d'arsenic, de bismuth, ou encore un sesquioxyde hydraté tel que ceux de fer, de chrome, d'alumine ou même l'acide borique, on arrive à préparer des corps dont la composition et les propriétés se rapprochent de l'émétique, et dans l'ensemble desquels on peut établir des subdivisions.

Il y a plus, en ce qui concerne l'émétique antimonial. Si la crème de tartre dont on part permet, d'un côté,

d'expliquer les divergences observées dans les propriétés physiques de corps obtenus par le même procédé, d'un autre côté, en employant une même crème de tartre, on arrive encore à des résultats différents selon que l'on combine l'oxyde d'antimoine préparé à chaud ou celui obtenu exclusivement à froid. Nous avons cherché à élucider ces faits et à trouver une méthode expérimentale pouvant donner des composés toujours identiques.

Procédant par double décomposition, on peut partir de la crème de tartre artificielle et de l'acide tartrique.

On peut combiner à l'acide tartrique l'oxyde d'antimoine et obtenir deux acides tartroantimonieux, l'un renfermant une molécule d'antimoine et l'autre en contenant deux. Leur formule développée sera donc :

$$CO^2H - CH.OH - CHO(SbO) - CO^2H$$

et

$$CO^2H - CH.O(SbO) - CHO(SbO) - CO^2H.$$

Non seulement ces deux composés sont possibles, à partir d'un même oxyde d'antimoine, mais en tenant compte des différences constatées plus haut sur les oxydes d'antimoine, nous avons pu préparer deux acides isomères tartromonoantimonieux et, de plus, nous avons identifié le produit décrit par Berzélius sous le nom de *tartrate neutre d'antimoine,* avec l'un des deux acides éthers tartrodiantimonieux dont il faut prévoir l'isomérie en vertu de ce que nous venons de dire.

Ajoutons enfin que la méthode de double décomposition, qui consiste à mettre en présence l'acide tartrodiantimonieux et le tartrate neutre de potassium, est celle que nous regardons comme la plus générale; on peut la résumer par l'équation suivante :

$$C^4H^4(SbO)^2O^6 + C^4H^4K^2O^6 = 2\,C^4H^4(SbO)KO^6.$$

On sait que la façon d'envisager les émétiques comme un groupe spécial placé en dehors des tartrates doubles, formant intermédiaire entre les tartrates proprement dits

et les éthers tartriques, a été introduite dans la Science par M. Jungfleisch (1).

Entre autres considérations d'ordre général, ce savant regarde les émétiques comme des sels acides d'un acide complexe, où l'antimoine jouerait, par rapport aux oxhydriles de l'acide tartrique, le rôle d'un radical acide.

Le rôle tout particulier que prennent dans ces corps l'antimoine, l'arsenic, le bismuth, le bore, le fer, etc., explique fort bien les réactions spéciales de ces tartrates.

Dans un Travail sur les tartrates d'antimoine, MM. F.-W. Clarke et Helena Stallo (2) rejettent l'intervention du radical stibyle (SbO)' et représentent l'émétique et les tartrates d'antimoine par les formules :

Pour l'émétique

$$Sb \begin{cases} C^4H^4O^6 \\ OK \end{cases}$$

ce qui en ferait une sorte de tartrantimonite de potassium.

La formule

$$CO^2H - CH.OH - CHO(SbO) - CO^2K$$

nous semble préférable.

Le sel neutre de Berzélius, anciennement représenté par

$$Sb^2 \begin{cases} C^4H^4O^6 \\ O^2 \end{cases},$$

nous paraît beaucoup plus exactement formulé comme il suit :

$$CO^2H - CHO(SbO) - CHO(SbO) - CO^2H.$$

C'est un éther tartrodiantimonieux où les deux fonctions acides sont libres.

Le sel suracide de Peligot, que l'on trouve aussi représenté par la formule suivante :

$$Sb \begin{cases} (C^4H^5O^6)^2 \\ OH \end{cases},$$

(1) JUNGFLEISCH, *Bulletin de la Société chimique*, t. XL, p. 98.

(2) F.-W. CLARKE et H. STALLO, *Deuts. chem. G.*, t. XIII, p. 1787; *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XXXVI, p. 165.

contient de l'acide tartrique et de l'acide tartromonoantimonieux. Il diffère des combinaisons que nous allons étudier.

En résumé, dans les idées et avec les formules de Berzélius, Peligot et MM. Clarke et Stallo, nous n'avons pas d'acide éther, tandis que d'après M. Jungfleisch on peut prévoir que si l'on parvient à isoler les acides tartroantimonieux, tartroferrique, etc., et qu'on leur ajoute de la potasse ou un alcali, on devra reproduire des composés présentant les caractères généraux des émétiques. Il ne saurait en être autrement si les corps d'où ils dérivent sont des éthers tartriques.

M. Prunier ([1]) a en outre émis l'idée d'une isomérie de position probable dans les émétiques :

« Remarquons que les considérations ci-dessus conduisent à admettre la probabilité de l'existence de deux isomères au moins pour chaque émétique, d'après la fonction alcoolique éthérifiée par l'oxyde. On devrait avoir, par exemple, pour l'oxyde d'antimoine, les deux isomères :

$$CO^2H - CH.OH - CHO(SbO) - CO^2K$$

et

$$CO^2H - CHO(SbO) - CHOH - CO^2K.$$

Toutefois il convient d'attendre, à cet égard, la vérification expérimentale directe. »

Enfin, la théorie fait prévoir un grand nombre d'isomères physiques, selon qu'on emploie l'acide tartrique droit, gauche ou l'acide racémique.

Les faits que nous allons exposer nous paraissent de nature à justifier la théorie proposée par M. Jungfleisch.

REMARQUES GÉNÉRALES ET PRÉPARATION.

Les émétiques sont d'autant plus stables que l'oxyde hydraté du type RO^2H ou $RO(OH)$ l'est moins. Tous les hydrates de sesquioxyde ne possèdent pas cette formule.

([1]) PRUNIER, *Médicaments chimiques*, t. II, p. 488.

A côté de ce type vient s'en placer un second ayant pour formule $B\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$ (¹) et un troisième qu'on exprime par le symbole $R^2(OH)^6$ se rapportant aux sesquioxydes proprement dits.

Le *premier groupe* sature trois molécules d'acide chlorhydrique pour donner un chlorure de la formule RCl^3, d'après l'équation $RO^2H + 3HCl = RCl^3 + 2H^2O$.

Il ne renferme qu'un seul oxhydrile fonctionnel et s'unit à une seule molécule tartrique qu'il éthérifie.

Préparation. — La préparation des corps de ce premier groupe s'effectue de deux façons :

1° En combinant une molécule tartrique avec une molécule d'oxyde $M^2O^3.H^2O$ pour en faire un acide tartroconjugué (antimoine, arsenic) qui sera diacide et deux fois éther; puis à ajouter le tartrate neutre de potassium selon l'équation exposée ci-dessus;

2° En partant de l'acide conjugué, une seule fois éther, et ajoutant une quantité d'alcali suffisante pour ne saturer qu'une fonction acide. Avec l'antimoine, nous aurions, par exemple,

$$C^4H^5(SbO)O^6 + KOH = C^4H^4(SbO)KO^6 + H^2O.$$

Avec le bismuth, nous devons d'abord obtenir l'acide tartrobismuthique, auquel nous ajoutons la quantité d'alcali convenable. Nous n'avons pu, en effet, produire un éther dibismuthique semblable à ceux de l'antimoine et de l'arsenic. Le sel trouvé par Schwarzenberg était un

---

(¹) Ce groupe est représenté par l'acide borique. Sa formule générale est

$$R'''\begin{matrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown OH.\end{matrix}$$

Dans nos combinaisons, une seule fonction de l'acide tartrique est intéressée par l'une des fonctions de l'acide borique. Une molécule du groupe éthérifie trois molécules tartriques.

mélange de sels bismuthiques et d'éther tartrobismuthique.

Pour le manganèse, nous devons renverser la façon d'opérer.

Nous combinons directement l'oxyde de manganèse au tartrate neutre de potassium et c'est dans cet éther que nous versons à froid l'acide tartrique.

La double décomposition subsiste cependant, mais elle est produite dans des conditions un peu différentes.

Le *troisième groupe* se combine à six molécules d'acide chlorhydrique d'après l'équation

$$\overset{\text{IV}}{R}{}^2(OH)^6 + 6HCl = R^2Cl^6 + 6H^2O$$

et peut s'envisager comme possédant six oxhydriles.

Il sature six molécules tartriques et donne dans les mêmes conditions des corps voisins des émétiques.

Exemple : fer, chrome, alumine.

Préparation des corps de ces derniers groupes. — Les deux modes de préparation sont calqués sur ceux du premier groupe.

Ou bien on opère une double décomposition entre l'acide tartro-conjugué du sesquioxyde, ou bien encore on additionne d'alcali l'éther tartrique de l'oxyde employé.

Comme on peut le voir la méthode est générale, sauf quelques variantes de peu d'importance.

Pour bien prouver qu'elle donne toujours des composés définis, nos expériences ont été dirigées dans deux sens.

Nous avons montré d'abord qu'avec la crème de tartre naturelle on obtenait toujours des produits ayant des propriétés physiques variables. L'emploi ensuite de la crème de tartre artificielle conduit à des sels nettement caractérisés et que nous pouvons considérer comme les types vrais dans chacune des catégories exposées plus haut.

Dès lors, nous distinguons trois groupes de composés : 1° antimoine, arsenic, bismuth ; 2° bore ; 3° fer, alumine, chrome.

Nous commencerons cette étude par les corps du premier groupe :

Émétiques vrais : antimoine, arsenic, bismuth.

Quant au manganèse, il forme une classe à part.

CHAPITRE I.

PREMIER GROUPE : ÉMÉTIQUES VRAIS.

Émétique d'antimoine.

Nous avons fait usage de deux variétés d'oxyde d'antimoine, l'une obtenue à chaud, comme l'indique le formulaire officiel, et l'autre préparée *exclusivement à froid*. A chacune d'elles nous avons combiné le bitartrate de potassium naturel et le bitartrate de potassium artificiel.

A. — Oxyde d'antimoine préparé a chaud.

1° *Action du bitartrate de potassium naturel.* — La marche suivie dans cette opération est celle indiquée au formulaire officiel.

Quel que soit le temps consacré à l'ébullition, tout l'oxyde ne se dissout pas. Un quart environ se dépose sur le filtre.

Le produit qui cristallise possède, d'après certains auteurs, la composition suivante rapportée à 100 parties : bitartrate de potassium 53,74 ; oxyde d'antimoine 36,62 ; eau 9,54. Les propriétés sont celles de l'émétique antimonial, telles qu'on les connaît.

Mais plusieurs déterminations nous ont donné des pouvoirs rotatoires variant de

$$[\alpha]_D = +140^\circ \quad \text{à} \quad [\alpha]_D = +131^\circ,20.$$

Remarquons en passant que, si l'hydratation était suffisante, la combinaison serait plus facile et plus complète. En effet, on doit faire une pâte avec le bitartrate de potassium, l'oxyde et l'eau bouillante (mieux vaudrait de l'eau froide), qu'on laisse en contact pendant vingt-

quatre heures. L'oxyde d'antimoine préparé à froid et humide devait donc se combiner mieux que celui obtenu à chaud.

2° *Action du bitartrate de potassium artificiel.* — Si, dans l'opération précédente, au bitartrate de potassium naturel on substitue la crème de tartre artificielle, la quantité d'oxyde d'antimoine non combinée est sensiblement égale à celle de la précédente manipulation.

Le produit nous donne à l'analyse les résultats suivants, supérieurs aux chiffres trouvés autrefois :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Bitartrate de potassium..	53,78	53,50	53,83
Oxyde d'antimoine......	43,50	43,80	43,71
Eau....................	2,72	2,55	2,46

Sa solubilité est moindre que l'émétique précédent.

Une partie est soluble dans vingt-cinq parties d'eau froide.

La moyenne de son pouvoir rotatoire est de

$$[\alpha]_D = +129^o.$$

B. — Oxyde d'antimoine préparé a froid.

1° *Action du bitartrate de potassium naturel.* — La combinaison de l'oxyde d'antimoine avec la crème de tartre naturelle se fait facilement et complètement à froid. On peut l'activer en employant légèrement la chaleur.

Le corps possède les propriétés de l'émétique, mais son pouvoir rotatoire est en moyenne de $[\alpha]_D = +134^o 10'$.

2° *Action du bitartrate de potassium artificiel.* — C'est la méthode par double décomposition entre l'éther tartrodiantimonieux et le tartrate neutre de potassium. Elle va nous donner le véritable émétique que nous allons également obtenir ultérieurement avec les acides qui ne renfermeront qu'une seule molécule d'antimoine.

L'oxyde d'antimoine étant obtenu à froid, on le fait

digérer avec l'acide tartrique à froid. L'opération se fait facilement pour donner le sel neutre de Berzélius

$$CO^2H - CHO(SbO) - CHO(SbO) - CO^2H$$

dont les deux fonctions acides sont libres.

L'opération doit être suivie au microscope. La poudre blanche qui en résulte présente l'aspect de cristaux d'oxalate de calcium. L'oxyde d'antimoine précipité à froid était amorphe.

Mis en présence du tartrate neutre de potassium, cet acide conjugué donne l'émétique d'après la formule suivante :

$$C^4H^4(SbO)^2O^6 + C^4H^4K^2O^6 = 2C^4H^4(SbO)KO^6.$$

Ce dernier est soluble dans trois parties d'eau bouillante, vingt-cinq parties d'eau froide. Ses réactions sont celles de l'émétique. Le pouvoir rotatoire dans plusieurs expériences a été constamment de $[\alpha]_D = +136°$.

Nous pouvons résumer les expériences qui précèdent en un Tableau d'ensemble.

	Crème de tartre naturelle.		Crème de tartre artificielle.	
	Pouvoir rotatoire.	Solubilité à 100°.	Pouvoir rotatoire.	Solubilité à 100°.
Oxyde d'antimoine préparé à chaud.	140° à 131°,20	1/1,8	134° 10′	1/3
Oxyde d'antimoine préparé à froid..	129°	1/2	136° 4′	1/3

Nous considérerons comme émétique antimonial *type* celui qui répond aux données suivantes : pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +136° 4'$; solubilité à 100°, 1 partie dans 3 parties; solubilité à 15°, 1 partie dans 25 parties.

Acides tartrantimonieux.

Puisque nous avons deux hydrates d'oxyde d'antimoine, nous pouvons avoir : deux acides tartrodiantimonieux, deux acides tartromonoantimonieux.

Acides tartrodiantimonieux. — Il nous a été impos-

sible d'obtenir cet éther autrement qu'en prenant l'oxyde d'antimoine préparé à froid.

Il est cristallisé, soluble sans altération dans l'eau, $\frac{1}{270}$. Son pouvoir rotatoire est de $[\alpha]_D = + 150°$. Combiné avec le tartrate neutre de potassium, il donne l'émétique type avec les mêmes propriétés.

ACIDES TARTROMONOANTIMONIEUX. — A. *Oxyde d'antimoine préparé à chaud.* — Tout l'oxyde d'antimoine est loin de se combiner. Il en reste autant d'inattaqué que dans la préparation officielle, ainsi qu'on pouvait le prévoir.

La composition répond aux quantités suivantes :

	Trouvé.	Calculé.
Acide tartrique et eau.....	50,640	50,550
Oxyde d'antimoine.......	49,350	49,450

Il est soluble dans l'eau, une partie dans trois parties, sans dissociation. Sa formule est $C^4H^5(SbO)O^6 + H^2O$. Son pouvoir rotatoire a été, dans nos expériences, $[\alpha]_D = + 133°10'$. En y saturant une fonction acide on reproduit l'émétique ordinaire.

B. *Oxyde d'antimoine préparé à froid.* — La combinaison se fait facilement et intégralement. L'acide tartromonoantimonieux est identique au corps précédent sous le rapport de ses propriétés chimiques.

Son pouvoir rotatoire est toujours de $[\alpha]_D = + 136°40'$, remarquablement voisin de celui de l'émétique. L'addition de potasse reproduit l'émétique *type* avec ses constantes physiques et chimiques.

Dosages. — Il nous paraît indispensable de donner quelques détails sur la façon dont nous avons procédé aux dosages.

Celui de l'antimoine a été effectué à l'état de sulfure orangé chauffé dans un courant d'acide carbonique, selon la méthode ordinaire; mais l'obtention de ce sulfure exige certaines précautions.

Il est à remarquer, en effet, que, la combustion de l'acide tartrique étant incomplète, donne naissance à une

certaine quantité de charbon qui agit sur l'oxyde d'antimoine comme réducteur pour le ramener à l'état d'antimoine métallique.

Il faut arroser le produit de la calcination avec de l'acide azotique à plusieurs reprises différentes, traiter par l'acide chlorhydrique et finalement par l'hydrogène sulfuré.

Cette précaution est surtout nécessaire pour les acides tartrantimonieux, dont la combustion est plus facile que celle de l'émétique correspondant.

Le bitartrate de potassium et l'acide tartrique ont été dosés volumétriquement avec une solution normale de potasse contenant 56gr, 10 de ce corps par litre et un indicateur colorant.

L'eau a été déduite par différence à 100°.

Mais, à ces dosages en poids, nous avons ajouté une méthode volumétrique dont MM. V. Gasselin et Copeaux (1) s'étaient servis à propos de l'acide borique. Pour cela deux indicateurs sont précieux : le rouge Congo pour les acides forts et le bleu C4B Poirrier pour les acides faibles.

Nous nous sommes assuré qu'une molécule de potasse sature exactement une molécule d'oxyde d'antimoine SbO(OH) et que deux molécules se combinent au corps Sb^2O^3,H^2O.

Le terme de la réaction est indiqué par la teinte rougeâtre que prend la liqueur en présence de l'alcali.

D'autre part, nous avons acquis la certitude qu'un égal volume de la solution de potasse saturait une solution titrée d'acide tartrique, soit avec la phtaléine du phénol, soit avec le rouge Congo.

Ce qui nous a conduit à employer d'abord le rouge Congo, qui vire au bleu en présence de l'acide tartrique et que l'alcali ramène au rouge, puis le bleu C4B, qui en

(1) V. Gasselin, *Action du fluorure de bore sur quelques composés organiques*, 1893. — Copeaux, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 14 novembre 1898.

présence de la potasse, après saturation, redevient rouge.

En sorte que le terme final est la teinte rouge uniforme.

Cette méthode fut appliquée avec un égal succès dans le dosage des composés de l'arsenic, du bismuth, du chrome, de l'alumine.

Et même, ces indicateurs donnent des résultats meilleurs que l'emploi de la phtaléine.

De cet ensemble un premier point semble acquis. Pour obtenir l'émétique antimonial type, on peut abandonner le procédé du Codex et préparer l'oxyde d'antimoine complètement à froid, le combiner à l'acide tartrique, puis faire réagir le tartrate neutre de potassium artificiel.

L'opération se fait facilement, tout au plus est-on obligé de chauffer légèrement pour la terminer.

Le corps obtenu a toujours une composition et des propriétés identiques.

Les deux variétés d'oxyde d'antimoine, ne différant que par leur eau d'hydratation, donnent deux acides tartromonoantimonieux qui, combinés à une certaine quantité de potasse, reproduisent deux émétiques : celui connu de tout temps, décrit par Soubeyran et Capitaine ([1]), et un nouveau corps qui, pour nous, est l'émétique type.

Émétique d'arsenic.

D'après Mitscherlich, on sait que, lorsque l'acide arsénieux remplace l'acide antimonieux dans les préparations, on obtient des corps de forme cristalline identique.

Mais c'est Pelouze ([2]) qui a préparé, le premier, l'émétique arsénical.

Avant de décrire les composés que nous donne notre méthode, voyons comment l'acide arsénieux se comporte avec les crèmes de tartre naturelle et artificielle.

1° *Action de la crème de tartre naturelle sur l'acide*

([1]) Soubeyran et Capitaine, *Journal de Pharmacie*, t. XXV, p. 742; *Berichte*, t. XV, p. 1546.

([2]) Pelouze, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XIII, p. 388.

arsénieux. — Ce sel se prépare comme l'émétique d'antimoine, il fournit des prismes rhombiques (Marignac) dont le pouvoir rotatoire peut varier, comme celui de la crème de tartre, de $[\alpha]_D = +26°40'$ à $[\alpha]_D = +21°13'$. L'opération se fait à une douce température.

Il est soluble dans la proportion de 1 partie pour 8 parties d'eau froide; sa composition est de :

	Trouvé.			
	I.	II.	III.	Calculé.
Bitartrate de potassium et eau..............	66,540	66,530	65,350	66,600
Acide arsénieux.......	33,435	33,464	34,570	33,400

correspondant à la formule

$$CO^2H - CH.OH - CHO(AsO) - CO^2K + \frac{1}{2}H^2O.$$

Il possède toutes les propriétés des émétiques.

2° *Action de la crème de tartre artificielle sur l'acide arsénieux.* — On combine facilement une molécule d'acide arsénieux avec l'acide tartrique. L'acide tartrodiarsénieux

$$CO^2H - CHO(AsO) - CHO(AsO) - CO^2H$$

qui en résulte garde libres plusieurs fonctions acides.

En faisant réagir le tartrate neutre de potassium, on obtient un corps cristallisé en petits prismes solubles dans l'eau : $\frac{1}{25}$ et renfermant les mêmes quantités d'acide arsénieux, de bitartrate de potassium et d'eau.

Le pouvoir rotatoire de plusieurs expériences est de : $[\alpha]_D = 22°30'$.

C'est du reste le même corps que nous allons obtenir en saturant l'acide tartromonoarsénieux.

Acide tartromonoarsénieux.

On le prépare en prenant une demi-molécule d'acide arsénieux et une molécule d'acide tartrique. La solution fournit, par l'évaporation, des cristaux prismatiques (Bergmann), solubles dans trois parties d'eau bouillante.

Il contient d'après Pelouze : acide tartrique, 42,77;

acide arsénieux, 40,00; eau, 17,23; et correspondrait à la formule

$$CO^2H - CH.OH - CHO(AsO) - CO^2.H + 2\tfrac{1}{2}H^2O.$$

Mais les quantités que nous obtenons après plusieurs cristallisations diffèrent légèrement :

	Trouvé.	Calculé.
Acide tartrique et eau...	62,92	60,25
Acide arsénieux.........	37,08	39,75

et correspondent à la formule

$$CO^2H - CH.OH - CHO(AsO) - CO^2H + H^2O.$$

Le pouvoir rotatoire est de $[\alpha]_D = +30°20'$. Si l'on additionne ce dernier corps de la quantité de potasse nécessaire à saturer une seule fonction acide on reproduit le même émétique que celui obtenu par double décomposition ou par la crème de tartre artificielle.

Dosages. — Celui de l'acide tartrique a été pratiqué volumétriquement en présence du rouge Congo et celui de l'acide arsénieux par l'hydrogène sulfuré et le bleu C4B.

En résumé, l'expérience nous conduit à admettre l'existence d'un produit type en opérant par double décomposition. Sa préparation peut être considérablement abrégée en mettant en contact à froid pendant un certain temps l'acide arsénieux, l'acide tartrique et l'eau et chauffant légèrement le tout.

Émétique de bismuth.

Les travaux de Schwarzenberg ([1]) assignent à ce corps la formule suivante :

$$C^4H^4BiKO^6 = CO^2H - CHOBi - CH.OH - CO^2K.$$

Calculée d'après les quantités trouvées : $C = 12,31$; $H = 0,71$; $Bi = 58,94$; $K = 12,20$.

([1]) SCHWARZENBERG, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXI, p. 244; *Journal de Pharm. et de Chim.*, t. XII, p. 377.

Schneider (1) décrit un corps obtenu par double décomposition entre le tartrate acide de potassium et une solution de chlorure ou de sulfate de bismuth.

Mais les deux produits sont dissociables par l'eau.

Une première condition pour les réussir est que l'hydrate de bismuth soit fraîchement préparé (2).

Lorsqu'on cherche à obtenir cet hydrate bismuthique les diverses méthodes employées donnent des produits différents.

Si nous prenons, comme point de départ, l'oxyde précipité à chaud par le même procédé que celui que nous avons employé pour obtenir l'oxyde d'antimoine, les composés tartriques qui en résultent renferment les quantités suivantes d'oxyde de bismuth pour 100 parties de produit :

Oxyde de bismuth: 14; 13,3; 13,9; 15,3; moyenne: 14.

Et maintenant, si nous faisons l'oxyde de bismuth en nous servant du procédé inscrit au Codex, nous verrons qu'il n'est pas indifférent de verser l'ammoniaque dans le sel de bismuth ou ce dernier dans l'alcali.

Pour obtenir une combinaison tartrique en opérant comme pour l'émétique les quantités de bitartrate de potassium peuvent varier.

1° *Oxyde de bismuth par addition d'un alcali à un sel de bismuth.* (*Procédé du Codex.*) — L'oxyde que l'on obtient exige, pour se combiner entièrement, trois molécules de bitartrate de potassium pour une demi-molécule d'oxyde. Il semblerait répondre au type $Bi(OH)^3$.

L'analyse donne les quantités suivantes, pour la formule $Bi(C^4H^4KO^6)^3 + 3H^2O$:

	Trouvé.	Calculé.
Oxyde de bismuth	26,500	26,750
Bitartrate de potassium....	67,294	67,250
Eau	6,000	6,000

Il est cristallisé, soluble dans 13 parties d'eau froide et

(1) SCHNEIDER, *Poggend. Ann.*, t. LXXXVIII, p. 45.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. XIV, p. 28.

dissociable par l'eau, non pas instantanément mais au bout de peu de temps. C'est le sel auquel Schwarzenberg assigne la formule

$$C^4H^4O^6(BiO)K + C^4H^4O^6(BiO)^2,$$

après dessiccation à 100°.

En le portant ensuite à 200°, il devient, suivant l'auteur,

$$C^4H^2BiKO^6 + C^4H^2O^6Bi(BiO).$$

En tout cas, il contient deux molécules tartriques pour trois atomes de bismuth.

Comme interprétation, cet observateur admet que le produit provient de l'acide tartrobismuthique :

$$C^4H^4O^6(BiO)^2 + 2C^4H^6O^6 + 4H^2O,$$

dans lequel il y aurait deux atomes de bismuth pour trois molécules tartriques. Ce ne sont pas des émétiques.

Nous pouvons ajouter, dès à présent, que l'on emploie l'une ou l'autre des deux crèmes de tartre; les produits présentent les mêmes propriétés.

En nous assurant de ce qu'était le corps obtenu par Schwarzenberg, nous avons constaté que l'émétique de bismuth véritable restait en solution et qu'il répondait, par sa composition, au corps dérivant du même métal, que nous avons préparé comme on le dira plus loin.

En présence de ces résultats, nous nous sommes reporté à l'examen de l'oxyde de bismuth employé et nous avons constaté qu'il est formé par deux produits d'hydratation variable. Le rapport du premier au second est de 1 à 4, à peu près.

On peut les différencier par leur solubilité relative dans la glycérine additionnée de potasse. L'un d'eux, qui est anhydre, est insoluble, tandis que le second se dissout avec facilité, même en présence de l'acide tartrique. Et cette solution, largement étendue d'eau, ne se trouble pas. Les deux oxydes hydratés, séchés à 100°, deviennent insolubles dans le mélange précédent.

2° *Oxyde de bismuth préparé en versant un sel de bismuth dans un excès d'alcali.* — L'opération, conduite dans ce sens, nous permet d'obtenir un corps très léger semblable à de l'alumine précipitée. Le produit doit être recueilli immédiatement sur un filtre et lavé à l'eau distillée.

Il est entièrement soluble dans la potasse glycérinée et n'exige, pour sa combinaison tartrique, qu'une seule molécule.

Il ne paraît donc pas se former ici de sous-sels ni de sels basiques, comme dans l'opération précédente. Le contact avec l'alcali, loin de les éliminer, comme on le pensait, paraît en favoriser la formation. Il semble répondre à la formule

$$[BiO(OH)]^2 = Bi^2O^3, H^2O.$$

C'est cet oxyde qui nous a servi à obtenir l'acide tartrobismuthique et finalement l'émétique de bismuth.

Acide tartrobismuthique.

L'oxyde de bismuth précédent se combine facilement à froid avec l'acide tartrique. L'opération peut être suivie au microscope. Le produit se présente sous forme d'une poudre blanche cristallisée en petites aiguilles prismatiques, soluble dans 228 parties d'eau et présentant la composition suivante, pour la formule $C^4H^5(BiO)O^6 + H^2O$:

	Trouvé.			
	I.	II.	III.	Calculé.
Acide tartrique....	37,320	38,680	37,700	37,060
Oxyde de bismuth..	58,200	56,415	57,180	58,540
Eau...............	4,400	4,900	5,100	4,400

qui peut s'écrire

$$CO^2H - CH.OH - CHO(BiO) - CO^2H + H^2O.$$

Lorsqu'on l'additionne de potasse pour y doser l'acide tartrique, on obtient une solution que l'eau ne trouble pas, froide ou chaude.

L'hydrogène sulfuré colore la dissolution en noir. La présence d'un acide minéral permet d'obtenir le sulfure

caractéristique. Les réactions du bismuth se manifestent dans les mêmes conditions déjà données à propos des autres émétiques.

Son pouvoir rotatoire est de $[\alpha]_D = + 93°40'$.

Émétique dérivé. — Si au corps précédent on ajoute la quantité de potasse nécessaire à la saturation d'une fonction acide et qu'on laisse en contact à froid, pendant quarante-huit heures, puis à chaud, on prépare un émétique du même ordre que ceux d'antimoine et d'arsenic.

Ce corps est moins soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide. Dans ce dernier cas, 1 partie se dissout dans 80 parties.

L'analyse donne, pour la formule $C^4H^4(BiO)KO^6 + \frac{1}{2}H^2O$

	Trouvé.	Calculé.
Bitartrate de potassium et eau..	43,610	44,320
Oxyde de bismuth............	56,375	55,680

La formule est donc :

$$CO^2H - CH.OH - CHO(BiO) - CO^2K + \frac{1}{2}H^2O.$$

Les cristaux ressemblent à ceux de l'émétique d'antimoine.

Son pouvoir rotatoire spécifique est de $[\alpha]_D = + 47°35'$. Il donne les mêmes réactions que l'acide tartrobismutique. L'eau froide ou chaude ne le dissocie pas. La dessiccation lui fait perdre à 100° une demi-molécule d'eau. A une plus haute température une nouvelle quantité se dégage, qui peut se récupérer, pour donner l'émétique bismuthique avec la formule indiquée ci-dessus. Cet émétique de bismuth diffère du corps obtenu par Schwarzenberg, à la fois par sa composition et ses propriétés.

Comme composition : à 1 molécule de bismuth correspond 1 molécule tartrique; tandis que dans le produit de Schwarzenberg : à 3 molécules de bismuth correspondent 2 molécules tartriques. D'autre part, cet émétique vrai ne présente aucune des propriétés des sels bismuthiques. Il résiste à l'action de l'eau.

Le corps obtenu autrefois est partiellement dissocié par

ce liquide, c'est-à-dire que, des trois bismuths qui entrent dans la combinaison, deux sont précipités à l'état de sel basique, le troisième reste en solution : c'est l'émétique de bismuth que nous avons isolé.

Dans les dosages volumétriques de l'acide tartrique, le rouge Congo donne des résultats plus exacts que la phtaléine. Ce dernier colorant ne vire que lorsque la quantité de potasse a été dépassée.

On peut successivement doser dans une même liqueur l'acide tartrique, d'une part, et l'oxyde de bismuth, d'autre part. Nous nous sommes assuré, au préalable, que 1 molécule de potasse saturait exactement 1 molécule de BiO(OH).

Pour cela nous avons pris l'azotate neutre de bismuth de composition connue. Ce sel est dissous dans l'eau chargée de glycérine pure qui empêche complètement la dissociation de tous les sels de bismuth. Dans cette liqueur, nous avons, avec le rouge Congo, déterminé la quantité d'acide azotique, puis avec le bleu C4B la richesse en oxyde de bismuth. Les solutions sont parfaitement limpides à la fin de l'expérience.

L'acide tartrique, acide alcool, joue le même rôle que la glycérine.

Émétique de manganèse.

La particularité expérimentale que présente le manganèse le sépare de ses voisins et nous paraît de nature à en faire un Chapitre spécial.

Les composés tartriques du manganèse ont été étudiés surtout par Fleischer (1), Pfaff (2) et Descamps (3).

Le sel qu'ils obtenaient, rouge grenat, cristallisé, est neutre et non acide. C'est un tartrate complètement saturé et non un émétique.

---

(1) FLEICHER, *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. V, p. 350.
(2) PFAFF, *Schweigg. Journ.*, t. IV, p. 377.
(3) DESCAMPS, *Comptes rendus*, t. LXX, p. 813.

En effet, si nous cherchons à employer notre méthode de double décomposition en combinant le sesquioxyde de manganèse hydraté avec l'acide tartrique, on obtient un sel neutre au tournesol. Versé dans le tartrate neutre de potassium il donne un sel double de manganèse où tous les caractères de cette base sont faciles à mettre en évidence.

Par suite, il est impossible, avec la méthode précédente, de préparer l'émétique de manganèse et l'acide tartromanganique.

Nous avons procédé différemment :

Le chlorure de manganèse dissous dans l'eau est précipité par la potasse ou l'ammoniaque. L'oxyde obtenu humide est laissé en contact avec l'air jusqu'à ce qu'il soit entièrement peroxydé. Ce que l'on reconnaît à la couleur brune uniforme.

L'hydrate obtenu peut se représenter par la formule :

$$Mn^2O^3, H^2O.$$

Il peut donc saturer 2 molécules tartriques.

Nous avons combiné à froid 1 molécule d'oxyde obtenu non avec l'acide tartrique, mais avec le tartrate neutre de potassium ([1]). La combinaison se fait facilement. C'est dans cette solution que nous avons versé l'acide tartrique.

Le produit cristallise immédiatement en petits cristaux rosés solubles dans l'eau, et la solution est franchement acide. Désormais aucune des réactions du manganèse ne peut accuser le métal. Il faut, comme pour tous les composés voisins des émétiques, un acide minéral pour les révéler. Sa coloration est rose. Elle change à 100° après perte d'une demi-molécule d'eau et devient complètement blanche.

Sa formule est

$$CO^2H - CHOH - CHO - MnO - CO^2K + \tfrac{1}{2}H^2O.$$

([1]) Une plus grande quantité de manganèse ne nous donne pas de résultat. Il s'écarte de l'alumine et du fer et c'est pourquoi nous lui avons assigné une place à part.

La composition répond aux quantités suivantes :

	Trouvé.	Calculé.
Bitartrate de potassium et eau..	71,376	70,415
Oxyde de manganèse...........	28,264	29,585

Son pouvoir rotatoire est de $[\alpha]_D = 23°20'$.

CHAPITRE II.

SECOND GROUPE.

Nous allons nous occuper maintenant des corps du second groupe dont la formule type est $R'''(OH)^3$ ou $B \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$ et qui exigent trois molécules tartriques pour se combiner.

A cette catégorie appartient l'acide borique.

Il peut être considéré comme formant intermédiaire entre les corps de la première catégorie et ceux de la troisième.

Émétique de bore.

Avant de décrire la méthode qui nous a servi à le préparer, commençons par examiner le mode opératoire et le produit qu'en pharmacie on désigne sous le nom de *crème de tartre soluble.*

Si une molécule d'acide borique $B(OH)^3 = 62$ doit se combiner à 188,1 de bitartrate de potassium, le formulaire conseille seulement l'emploi de 47 d'acide. La quantité est donc insuffisante. La transformation, dès lors, ne peut être totale.

Quant au corps qui en résulte, il est très facile de prouver avec l'aide de l'alcool que l'acide borique est libre, simplement dissous, au moins en grande partie, et que finalement on n'a qu'un mélange de plusieurs corps.

D'ailleurs, si au lieu d'ajouter l'acide borique à la crème de tartre et de faire bouillir, on dissout, dans la quantité d'eau bouillante strictement nécessaire, ce même acide et

qu'on ajoute la crème de tartre, la dissolution se fait instantanément. C'est la crème de tartre soluble, produit qui reste encore mal défini.

Mais si nous considérons d'autre part la formule de l'acide borique $B\begin{matrix}/OH \\ -OH \\ \backslash OH\end{matrix}$ avec ses trois oxhydriles, on voit : qu'une seule molécule d'alcali suffit à saturer une molécule, ou même plusieurs, d'acide borique.

D'autre part, l'acide borique trihydraté se combine avec les acides sulfurique, phosphorique, fluosilicique, etc. Dans ces conditions, il peut se rapprocher des acides mixtes à fonctions alcooliques ou, mieux encore, des sesquioxydes hydratés tels que l'alumine, le fer, etc. [1].

On peut dès lors rapprocher le bore de l'alumine, du chrome et du fer, et à une molécule $B\begin{matrix}/OH \\ -OH \\ \backslash OH\end{matrix}$ peuvent correspondre trois molécules tartriques.

Comme précédemment, nous avons institué deux séries d'expériences en combinant l'acide borique avec la crème de tartre naturelle et avec le bitartrate de potassium artificiel.

1° *Acide borique et crème de tartre naturelle.*

La préparation se fait avec la plus grande facilité. Trois molécules de bitartrate de potassium sont combinées à une molécule d'acide borique $B(OH)^3$.

Le produit cristallisé qui en résulte est soluble dans 14 parties d'eau froide.

Les propriétés de l'acide borique sont entièrement dissimulées. On ne peut les faire reparaître qu'après neutralisation du produit et sa destruction par la chaleur.

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = +26°40'$.

2° *Acide borique et crème de tartre artificielle.*

Nous faisons dissoudre, suivant la méthode générale,

(1) PRUNIER, *Médicaments chimiques*, t. I, p. 231.

l'acide borique dans l'acide tartrique. Cette solution est versée dans le tartrate neutre de potassium. Le produit cristallise immédiatement.

Une partie est soluble dans 16 parties d'eau bouillante. Il se rapproche par cette propriété et par ses cristaux du bitartrate de potassium. Pouvoir rotatoire, moyenne de nombreuses observations : $[\alpha]_D = +20°50'$. La composition de ces corps a été obtenue en dosant l'acide tartrique par la méthode volumétrique, le bore en poids par le procédé de M. Moissan (1) et en volume en présence du rouge Congo et du bleu C4B (2), pour la formule $B(C^4H^4KO^6)^3 + \frac{1}{2}H^2O$.

	Trouvé.				
	I.	II.	III.	IV.	Calculé.
Acide borique...	9,010	8,991	8,980	9,065	9,500
Bitartrate de potassium.......	89,573	89,709	89,520	89,518	89,100
Eau............	1,405	1,300	1,500	1,415	1,400

L'alcool n'enlève aucune trace d'acide borique.

Les corps que nous venons d'obtenir avaient été entrevus par Soubeyran (3).

Ce savant avait observé que les produits préparés d'après la formule officielle passaient quelquefois à l'état plus ou moins soluble.

Acide tartroborique ou boricotritartrique.

En prenant une molécule d'acide borique $B\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$ et trois molécules tartriques on obtient un corps cristallisé en beaux cristaux prismatiques, très solubles dans l'eau et

(1) MOISSAN, *Comptes rendus*, mai 1893.

(2) V. GASSELIN et COPEAUX, *loc. cit.*

(3) SOUBEYRAN, *Journ. de Pharm.*, t. X, p. 399; t. XI, p. 560; t. XXV, p. 241.

possédant la composition suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Acide tartrique........	77,70	76,90
Acide borique.........	12,10	12,10
Eau..................	10,00	11,00

Sa formule est $B(C^4H^5O^6) + 3H^2O$.

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = + 26°30'$.

Si nous ajoutons une quantité convenable de potasse pour neutraliser une des fonctions acides, nous reproduisons le borotartrate acide de potassium cristallisé, obtenu par double décomposition. Ce sel, comme les précédents, perd une demi-molécule d'eau à 100° et une plus grande quantité à une température plus élevée, qu'il peut récupérer ensuite. Seul le produit obtenu par double décomposition est constant.

CHAPITRE III.

TROISIÈME GROUPE.

Émétique de fer.

On connaît depuis longtemps le composé désigné en pharmacie sous le nom de *tartrate ferricopotassique*. C'est un corps incristallisable et mal défini.

Nous l'avons préparé, d'après le Codex français, en opérant à la température de 60°. Nous avons remarqué d'abord qu'il était important d'employer l'oxyde de fer hydraté obtenu en partant du perchlorure que l'on versait dans l'ammoniaque, de recueillir le précipité gélatineux sur un filtre et de le faire digérer encore humide avec la crème de tartre. Étendu d'eau, il se combine plus difficilement. Le corps obtenu en suivant les indications de la pharmacopée française présente la composition suivante, d'après la formule $C^4H^4(FeO)KO^6$:

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Oxyde de fer..............	28,000	29,000	29,849
Bitartrate de potassium....	72,000	71,000	70,151

Si nous cherchons à doser l'acide tartrique volumétriquement, nous constatons qu'il faut employer une très faible quantité d'une solution normale de potasse, à peine un demi-centimètre cube.

La fonction acide qui devrait être libre ne l'est donc pas en réalité. De plus, c'est à peine s'il fait effervescence avec les bicarbonates alcalins et le produit reste à l'état de *corps mal défini au point de vue chimique* (¹).

Pour préparer les sels dont l'étude nous occupe, nous devons nous reporter aux considérations suivantes :

Le sesquioxyde de fer hydraté peut se représenter par la formule

$$\begin{array}{l} \quad\diagup OH \\ Fe{-}OH \\ \quad\diagdown OH \\ \;| \\ \quad\diagup OH \\ Fe{-}OH \\ \quad\diagdown OH \end{array} = Fe^2O^3,\ 3H^2O.$$

Il s'unit à 6 molécules d'acide chlorhydrique pour donner le perchlorure de fer Fe^2Cl^6. Il peut donc s'unir à 6 molécules tartriques.

Successivement, nous avons pris une demi-molécule de sesquioxyde de fer que nous avons combinée *à froid* à 3 molécules de bitartrate de potassium naturel et, dans une seconde opération, à une égale quantité de sel artificiel.

D'où deux séries d'expériences :

1° *Oxyde de fer et crème de tartre naturelle.* — L'opération se fait bien à froid. Il ne se produit aucun dégagement de gaz, même à 100°, contrairement à ce qui s'observe dans le produit dont nous avons parlé plus haut.

On le purifie par des cristallisations successives dans l'eau bouillante. Le produit est jaune, en cristaux semblables à ceux du bitartrate de potassium; il renferme,

(¹) PRUNIER, *Medicaments chimiques*, t. II, p. 493.

d'après la formule $(C^4H^4KO^6)^3Fe + \frac{1}{2}H^2O$:

	Trouvé.			
	I.	II.	III.	Calculé.
Oxyde de fer...........	12,250	12,432	12,140	12,251
Bitartrate de potassium.	86,380	86,370	86,500	86,500
Eau....................	1,360	1,200	1,400	1,249

Il est soluble dans l'eau, 1 partie dans 15 parties de ce liquide bouillant.

Les réactions des sels ferriques sont masquées. Elles n'apparaissent qu'après l'addition d'un acide minéral.

La couleur des cristaux est bien celle d'un sel ferrique dont les dissolutions sont jaunes lorsqu'elles contiennent un acide libre.

Dans le cas d'un sel neutre ou d'un sel basique, la plus grande partie du sesquioxyde de fer se sépare à l'état de sel très basique (H. Rose, Frésénius).

C'est ce qui arrive avec le produit anciennement décrit, fait qu'on avait interprété en disant qu'on ne peut faire bouillir une solution de tartrate ferricopotassique sans en précipiter du tartrate ferreux. Si l'on avait dosé le fer en tenant compte de la réduction qu'opère sur l'oxyde ferrique le charbon de l'acide tartrique, on aurait reconnu que l'expression de sel ferreux était impropre.

Déviation polarimétrique variant de $[\alpha]_D = +56°20'$ à $[\alpha]_D = +35°$.

2° *Oxyde de fer et crème de tartre artificielle.* — Dans la totalité de l'acide tartrique, nous combinons à froid le sesquioxyde de fer hydraté. Il ne se dégage aucun gaz et le produit est versé dans une solution froide de tartrate neutre de potassium.

Il cristallise avec facilité, est jaune et de même composition que le corps précédent. Ses propriétés sont voisines de celles des émétiques. A 100°, il perd une demi-molécule d'eau et à une température plus élevée une nouvelle quantité qu'il est susceptible de reprendre.

Il est moins soluble dans l'eau, une partie dans 22 de

ce liquide bouillant. Le pouvoir rotatoire, constant, est égal à $[\alpha]_D = +45^\circ$; sa formule, correspondant à deux molécules d'émétique, peut s'écrire :

$$\begin{array}{l} C^4H^4KO^6\diagdown \\ C^4H^4KO^6-Fe + \frac{1}{2}H^2O, \\ C^4H^4KO^6\diagup \\ \qquad\qquad\quad | \\ C^4H^4KO^6\diagdown \\ C^4H^4KO^6-Fe + \frac{1}{2}H^2O. \\ C^4H^4KO^6\diagup \end{array}$$

C'est en réalité un dérivé ferrique bien caractérisé.

Acide ferricohexatartrique.

L'acide tartrique ne s'unit bien au sesquioxyde de fer que si l'on opère *entièrement à froid* et dans le rapport d'une molécule de l'un pour six d'acide. Nous insistons tout particulièrement sur l'exclusion de la chaleur dans cette préparation. En chauffant, même légèrement, il se forme une masse amorphe, jaune sale, renfermant, d'après Werther et Wittstein (1),

$$(C^4H^4O^6)^3Fe^2 + 3H^2O$$

et qui est peu soluble dans l'eau.

L'acide tartroferrique se présente en cristaux prismatiques rouges, accolés en rosettes, lorsque la solution est en couches minces.

Ils ont la composition suivante, d'après la formule $Fe(C^4H^5O^6)^3 + 5H^2O$:

	Trouvé I.	Trouvé II.	Trouvé III.	Calculé.
Acide tartrique..	66,600	70,800	68,000	77,054
Oxyde de fer....	15,700	14,000	13,000	13,698
Eau...........	17,700	15,000	20,000	9,246

Il contient donc dix molécules d'eau. La chaleur lui fait éprouver quelques modifications curieuses. A 100° au bain-marie, il perd de l'eau et sa couleur passe du rouge au jaune verdâtre, comme le font certains sels ferriques.

(1) WERTHER et WITTSTEIN, *Repert. An.*, t. LXXXVI, p. 362, et t. XCII, p. 2. — H. LUDWIG, *Arch. der Pharm.*, 2e série, t. CVII, p. 1.

Même à la température ordinaire, il est efflorescent et devient jaune en perdant quatre molécules d'eau.

La formule est la suivante :

$$\left.\begin{array}{l} C^4H^5O^6 \\ C^4H^5O^6 \\ C^4H^5O^6 \end{array}\right\rangle Fe + 3H^2O,$$
$$\left.\begin{array}{l} C^4H^5O^6 \\ C^4H^5O^6 \\ C^4H^5O^6 \end{array}\right\rangle Fe + 3H^2O.$$

La solubilité, après perte d'eau, est légèrement diminuée. Une partie, qui était dissoute précédemment dans son poids d'eau, en exige alors quatre pour donner une solution complète. Son pouvoir rotatoire est de $[\alpha]_D = +60°$. Ses réactions se rapprochent de celles des émétiques. Les principales sont l'absence de coloration rouge sang avec le sulfocyanure de potassium et de précipité noir avec le sulfhydrate d'ammoniaque, même en liqueur alcaline.

Les réactions du fer n'apparaissent qu'après l'addition d'un acide minéral. Il se comporte donc comme un éther de l'acide tartrique.

L'addition d'alcali en quantité convenable pour saturer une fonction acide sur les deux de l'acide tartrique détermine la formation du composé ferricopotassique cristallisé, identique à celui produit par double décomposition. Nous n'avons obtenu avec le fer qu'un seul émétique bien défini, lequel dérive de l'acide ferricohexatartrique par saturation convenable.

Tartrate ferrico-ammonique.

Nous pensons que le complément nécessaire du sel de fer déjà préparé est certes celui dans lequel l'ammonium remplace le potassium. Le formulaire officiel prescrit de préparer ce corps par double action entre l'acide tartrique d'une part, qui forme de l'acide tartroferrique, et l'ammoniaque d'autre part, qui saturera une fonction acide.

Cependant les quantités conseillées ne donnent pas de produit cristallisable. La proportion d'acide tartrique n'est pas assez élevée. En nous reportant aux formules

précédentes, nous voyons qu'il faut trois molécules acides pour une demi-molécule d'oxyde de fer. La préparation s'effectue facilement par double décomposition. Le composé contient, pour la formule $Fe(C^4H^4AzH^4O^6)^3 + \frac{1}{2}H^2O$:

	Trouvé.	Calculé.
Oxyde de fer	13,559	13,769
Bitartrate d'ammonium..	84,921	84,731
Eau	1,510	1,500

Il se prépare très facilement par simple contact à froid. 1 partie est soluble dans 8 parties d'eau bouillante. Le pouvoir rotatoire est de $[\alpha]_D = +49°50'$ à $[\alpha]_D = +50°$. Son dosage est plus facile, le carbonate d'ammonium étant volatil. Comme son correspondant du potassium, avec le sulfhydrate d'ammonium il donne une coloration verte de réduction du persel de fer, mais aucun précipité noir.

Le sulfocyanure d'ammonium ou de potassium ne colore en rouge qu'en présence d'un acide minéral.

$$\begin{array}{l} \quad / C^4H^4AzH^4O^6 \\ Fe - C^4H^4AzH^4O^6 + \frac{1}{2}H^2O, \\ \quad \backslash C^4H^4AzH^4O^6 \\ \;| \\ \quad / C^4H^4AzH^4O^6 \\ Fe - C^4H^4AzH^4O^6 + \frac{1}{2}H^2O. \\ \quad \backslash C^4H^4AzH^4O^6 \end{array}$$

Émétique d'alumine.

L'histoire des tartrates d'aluminium est simple. On a décrit successivement le tartrate d'aluminium, les sels doubles d'aluminium et de potassium, neutre ou basique ([1]).

Tout ce que l'on sait, c'est qu'ils se présentent sous forme oléagineuse ou d'aspect gommeux déviant la lumière polarisée à gauche d'abord, ensuite à droite (Biot) ([2]). L'oxyde d'aluminium dont nous nous sommes servi a été préparé en partant du sulfate d'aluminium dissous dans l'eau et précipité par l'ammoniaque.

([1]) THENARD, *Ann. de Chim.*, t. XXXVIII, p. 30. — WERTHER, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXXII, p. 385.

([2]) BIOT, *Mémoires de l'Institut*, 1836-1837.

Il est important d'éliminer toute trace d'acide sulfurique qui pourrait nuire aux réactions ultérieures.

Nous admettons que l'alumine hydratée peut se représenter par

$$\begin{array}{l} Al \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} \\ \quad | \\ Al \begin{cases} OH \\ OH \\ OH, \end{cases} \end{array}$$

correspondant à la formule $Al^2(OH)^6$.

Elle peut donc, d'après ce qui précède, saturer 6 molécules tartriques. C'est en effet ce que nos recherches ont démontré.

Quand l'hydratation de l'alumine tombe au-dessous de 2 molécules d'eau, elle ne se dissout plus dans les acides et se rapproche ainsi de l'alumine anhydre. Son pouvoir éthérifiant vis-à-vis des fonctions alcooliques est diminué.

Les deux expériences suivantes ont été tentées :

1° *Action de l'alumine sur le bitartrate de potassium naturel.* — Pour le préparer, on met en présence 6 molécules de bitartrate de potassium avec 1 molécule d'alumine hydratée. La combinaison est complète même à froid et le produit cristallisé est purifié par des dissolutions chaudes à plusieurs reprises.

Sa composition est, d'après la formule

$$Al(C^4H^4KO^6)^3 + \tfrac{1}{2}H^2O,$$

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Bitartrate de potassium...	90,189	89,940	89,7369
Alumine..................	8,563	9,000	9,1631
Eau......................	1,190	1,000	1,1000

Le dosage des composants a été fait par pesée en employant les méthodes ordinaires modifiées, et volumétriquement au moyen des deux colorants rouge Congo et bleu C4B.

Nous nous étions assuré au préalable que 1 molécule d'alumine $Al^2O^3, 3H^2O$ saturait exactement un volume déterminé de soude ou de potasse.

Les propriétés de ce nouveau corps sont les suivantes : Il est soluble dans l'eau, 1 partie dans 15 parties de ce liquide bouillant. Les réactions de la base sont entièrement dissimulées. Il n'y a que la présence d'un acide minéral qui puisse les rendre évidentes. Polarisation rotatoire $[\alpha]_D = + 26^\circ 40$.

2° *Action de l'alumine sur le bitartrate de potassium de synthèse.* — L'opération se fait comme précédemment en combinant d'abord l'acide tartrique avec l'alumine, puis versant le produit dans une solution de tartrate neutre de potassium. Il cristallise immédiatement. L'analyse a donné les résultats suivants : alumine, 8,315; bitartrate de potassium, 90,100; eau, 1,570.

Ses propriétés sont les mêmes. Il est moins soluble dans l'eau, 1 partie dans 25 parties bouillantes. Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = + 23^\circ 20'$.

Acide tartroaluminique ou aluminicohexatartrique.

On le prépare en prenant 3 molécules tartriques et 1 demi-molécule d'alumine hydratée $Al^2O^3, 3H^2O$.

Il cristallise en prismes, soluble dans son poids d'eau et répond aux quantités suivantes, d'après la formule donnée plus loin :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Alumine	10,860	11,400	10,260
Acide tartrique	80,183	79,000	80,740
Eau	8,896	9,550	9,000

Son pouvoir rotatoire est de $[\alpha]_D = + 20^\circ$. En l'additionnant d'une quantité convenable de potasse, il reproduit le sel obtenu avec le bitartrate de potassium de synthèse et son pouvoir rotatoire est de $[\alpha]_D = + 23^\circ 30'$. L'alumine se rapproche donc de l'oxyde de fer pour donner un corps identique.

Émétique d'alumine.

$$
\begin{array}{l}
\mathrm{Al}\begin{cases} C^4H^4KO^6 \\ C^4H^4KO^6 + \frac{1}{2}H^2O \\ C^4H^4KO^6 \end{cases} \\
\quad | \\
\mathrm{Al}\begin{cases} C^4H^4KO^6 \\ C^4H^4KO^6 + \frac{1}{2}H^2O. \\ C^4H^4KO^6 \end{cases}
\end{array}
$$

Acide tartroaluminique ou aluminicohexatartrique.

$$
\begin{array}{l}
\left.\begin{array}{l} C^4H^5O^6 \\ C^4H^5O^6 \\ C^4H^5O^6 \end{array}\right\} \mathrm{Al} + 3H^2O \\
\qquad\qquad | \\
\left.\begin{array}{l} C^4H^5O^6 \\ C^4H^5O^6 \\ C^4H^5O^6 \end{array}\right\} \mathrm{Al} + 3H^2O.
\end{array}
$$

Émétiques de chrome ([1]).

Les sels de chrome se présentent sous deux variétés différentes, verte et violette. On obtient par précipitation, au moyen de l'ammoniaque, à froid, deux oxydes diversement colorés.

Tous ces hydrates peuvent s'écrire

$$
Cr^2(OH)^6 = Cr^2O^3, 3H^2O = \begin{array}{l} \mathrm{Cr}\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} \\ \quad | \\ \mathrm{Cr}\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} \end{array}
$$

Ils exigent 6 molécules tartriques pour donner un sel analogue aux précédents.

D'où deux séries bien nettes :

A. La première en partant d'un sel vert, le chlorure de chrome;

B. La seconde en faisant usage d'un sel violet, l'alun de chrome.

([1]) Kœchlin, *Bulletin des Sciences mathématiques*, p. 132; 1828. — H. Schiff, *Jahrb. für Chem.*, p. 153; 1862.

A. Sels verts. — Nous avons, comme ci-dessus, combiné successivement le sesquioxyde hydraté avec le bitartrate de potassium naturel et la crème de tartre artificielle.

1° *Action du sesquioxyde de chrome sur le bitartrate de potassium naturel.* — Les proportions de 1 molécule d'oxyde pour 6 molécules de crème de tartre permettent d'obtenir à froid un sel vert cristallisé, peu soluble dans l'eau, $\frac{1}{200}$, et dont le pouvoir rotatoire, difficile à prendre à cause de la coloration de la liqueur, n'est que de $[\alpha]_D = +6°40'$.

2° *Action du sesquioxyde de chrome sur le bitartrate de potassium artificiel.* — En combinant à froid le sesquioxyde avec l'acide tartrique, d'abord, et le tartrate neutre de potassium, on obtient un sel vert cristallisé soluble dans l'eau : $\frac{1}{250}$. Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = +3°20'$. Dans ces préparations, aussi bien que dans toutes celles qui vont suivre, les caractères des sels chromiques n'apparaissent qu'après addition d'un acide minéral.

Acide tartrochromique ou chromohexatartrique.

La combinaison se fait très facilement et le produit violet cristallise en prismes réguliers. Il est soluble dans son poids d'eau et possède le pouvoir rotatoire suivant : $[\alpha]_D = +20°$.

B. Sels violets. — *Action du sesquioxyde de chrome violet sur le bitartrate de potassium naturel.* — Il se prépare comme précédemment, complètement à froid. Il est violet, cristallisé. L'action de la chaleur le transforme en sel vert. Sa solubilité et ses propriétés sont les mêmes que celles de son correspondant dans la première série.

2° *Action du sesquioxyde de chrome violet sur la crème de tartre artificielle.* — Il est gris bleuâtre et devient très facilement vert lorsqu'on le chauffe.

Acide tartrochromique ou chromohexatartrique.

Il est violet et présente le même aspect et les mêmes propriétés que celui de la série des sels verts.

L'un et l'autre, sous l'influence de la chaleur, restent violets. Additionnés de potasse, soit à froid, soit à chaud, ils reproduisent ou des sels violets ou des sels verts, selon la température à laquelle on opère. L'état stable des sels de chrome à acide tartrique paraît être le vert. Celui des éthers chromotartriques est le violet, même après ébullition. Ces préparations diffèrent considérablement de celles qui avaient été faites antérieurement. Elles ne donnent lieu à aucun dégagement de gaz ni à aucune production de produits secondaires (1). L'oxyde de chrome a été dosé après calcination à l'état de chromate de plomb, l'acide tartrique ou le bitartrate de potassium au moyen d'une solution titrée de potasse et d'un colorant, rouge Congo ou phtaléine.

Pour chacun des sels nous avons fait trois dosages et les résultats que nous donnons sont les moyennes auxquelles nous sommes arrivé, d'après la formule ci-dessous :

	Trouvé.	Calculé.
Bitartrate de potassium...	85,520	85,424
Oxyde de chrome	11,110	11,196
Eau	3,375	3,370

L'acide tartrochromique nous a donné, d'après la formule ci-dessous :

	Trouvé.	Calculé.
Acide tartrique	77,580	76,352
Oxyde de chrome	13,100	14,448
Eau	9,317	9,200

Les formules sont semblables à celles données à propos des composés du fer.

---

(1) MALAGUTI, *Comptes rendus*, t. XVI, p. 457. — LŒWEL, *ibid.*, t. XVI, p. 862.

Émétique.

$$\begin{matrix} C^4H^4KO^6\diagdown \\ C^4H^4KO^6-Cr+\frac{1}{2}H^2O \\ C^4H^4KO^6\diagup \\ | \\ C^4H^4KO^6\diagdown \\ C^4H^4KO^6-Cr+\frac{1}{2}H^2O \\ C^4H^4KO^6\diagup \end{matrix}$$

Acide tartrochromique.

$$\begin{matrix} C^4H^5O^6\diagdown \\ C^4H^5O^6-Cr+3H^2O \\ C^4H^5O^6\diagup \\ | \\ C^4H^5O^6\diagdown \\ C^4H^5O^6-Cr+3H^2O \\ C^4H^5O^6\diagup \end{matrix}$$

CONCLUSIONS.

Il ressort de cette étude :

1° Qu'il est très facile de préparer les émétiques en employant la méthode de double décomposition entre l'acide tartrique, d'une part, réagissant sur le sesquioxyde hydraté, *préparé exclusivement à froid,* et le tartrate neutre d'une base : potassium, sodium, ammonium. Les corps qui en résultent ont des propriétés physiques et chimiques constantes et définies. Ce procédé est plus commode pour les sels à base de potassium, attendu que la crème de tartre de synthèse est toujours identique, ce que ne présente pas le produit naturel, même purifié.

2° Tous dérivent d'un acide conjugué, éther de l'acide tartrique ainsi que l'avaient fait prévoir les travaux de M. Jungfleisch et autres savants. Nous avons pu reproduire l'émétique de ces acides en ajoutant à ces derniers la quantité d'alcali convenable.

3° Nous avons établi une distinction entre les corps saturant : *a.* Deux molécules d'acide tartrique et dont la formule générale des oxydes est

$$M^2O^3, H^2O = [MO(OH)]^2;$$

tels : antimoine, arsenic, bismuth ; le manganèse en raison des particularités qu'il présente a été classé à part ;

b. Ceux qui se combinent à trois molécules tartriques ; tel l'acide borique

$$R'''(OH)^3 \quad \text{d'où dérivent} \quad \begin{matrix} C^4H^4KO^6 \diagdown \\ C^4H^4KO^6 - \\ C^4H^4KO^6 \diagup \end{matrix} R''' + \tfrac{1}{2}H^2O;$$

c. Ceux qui se combinent à six molécules tartriques pour donner également des acides éthers d'où dérivent des corps voisins des émétiques. Leur formule générale est

$$R^2O^3, 3H^2O = 2[R(OH)^3] = \begin{matrix} R \begin{matrix} \diagup OH \\ - OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \\ | \\ R \begin{matrix} \diagup OH \\ - OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \end{matrix}$$

tels : le fer, le chrome et l'alumine.

4° La combinaison de l'acide tartrique avec l'antimoine donne des produits de propriétés physiques variables, selon que l'on emploie l'oxyde d'antimoine préparé à chaud ou celui obtenu exclusivement à froid.

5° L'arsenic ne nous fournit qu'un seul sel facile à préparer par double décomposition.

6° L'émétique de bismuth a été obtenu, non en opérant comme précédemment, mais par combinaison directe de l'alcali à l'acide tartro-conjugué. Il n'est pas dissociable par l'eau, différence importante, avec les sels bismuthiques.

7° La préparation de l'émétique de bore constitue un type nouveau.

8° Les acides tartroborique, tartroferrique, tartrochromique et tartroaluminique contiennent trois on six molécules d'eau. Leurs fonctions acides tartriques restent libres. En leur ajoutant une quantité convenable d'alcali on obtient une nouvelle série de corps voisins des émétiques. Comme ces derniers, ils ne renferment qu'une demi ou une molécule d'eau de cristallisation.

9° Nous avons préparé le tartrate ferrico-ammonique en substituant l'ammoniaque à la potasse. Le bitartrate d'ammonium ne peut être obtenu que par addition directe d'alcali à l'acide tartrique.

10° Nous avons démontré que l'opinion de M. Prunier était justifiée. Les composés tartriques officinaux qui dérivent du bore, du fer, du chrome, de l'alumine sont le résultat du mélange de plusieurs sels proprement dits, émétiques ou éthers dérivant d'hydrates différents, et dès lors incristallisables et souvent instables.

11° Les formules qui répondent aux faits énoncés sont :

A. $$C^4H^4(MO)KO^6 + \frac{1}{2}H^2O$$

pour les émétiques d'antimoine, de bismuth, d'arsenic;

B. $$C^4H^5(MO)O^6 + H^2O$$

pour leurs acides conjugués;

C. Pour le dérivé de l'acide borique

$$B\begin{cases}OH\\OH,\\OH\end{cases} \qquad B\begin{cases}C^4H^4KO^6\\C^4H^4KO^6\\C^4H^4KO^6\end{cases} + \frac{1}{2}H^2O$$

et pour son acide conjugué

$$B\begin{cases}C^4H^5O^6\\C^4H^5O^6\\C^4H^5O^6\end{cases} + 3H^2O$$

D. Pour le fer, le chrome, l'alumine dont l'oxyde hydraté peut s'écrire

$$\begin{matrix}R\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}\\ |\\ R\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}\end{matrix}.$$

les dérivés tartriques seront

$$
\begin{array}{l}
R \begin{cases} C^4H^4KO^6 \\ C^4H^4KO^6 + \frac{1}{2}H^2O \\ C^4H^4KO^6 \end{cases} \\
| \\
R \begin{cases} C^4H^4KO^6 \\ C^4H^4KO^6 + \frac{1}{2}H^2O \\ C^4H^4KO^6 \end{cases}
\end{array}
$$

et pour leurs acides conjugués

$$
\begin{array}{l}
R \begin{cases} C^4H^5O^6 \\ C^4H^5O^6 + 3H^2O \\ C^4H^5O^6 \end{cases} \\
| \\
R \begin{cases} C^4H^5O^6 \\ C^4H^5O^6 + 3H^2O \\ C^4H^5O^6 \end{cases}
\end{array}
$$

Les corps décrits dans ce Mémoire ont été amenés à l'état cristallisé.

Enfin, nous avons montré au point de vue analytique :

1° Que certaines méthodes de dosages des métaux en présence des composés organiques devaient être modifiées afin d'éviter les pertes;

2° Que le dosage de l'acide borique décrit par MM. V. Gasselin et Copeaux était le point de départ d'une nouvelle méthode pouvant convenir à certains dérivés organiques de l'antimoine, de l'arsenic, du bismuth, de l'alumine et du chrome.

En prenant comme indicateurs colorés le rouge Congo et le bleu C^4B Poirrier, l'acide tartrique joue le rôle d'alcool polyatomique.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XIX (7e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME DIX-NEUF DE LA 7e SÉRIE.

28097 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55.

Taber

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

BERTHELOT, MASCART, MOISSAN.

SEPTIÈME SÉRIE.

AVRIL 1900. — T. XIX.

PARIS,

MASSON ET Cie, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain, 120.

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1900

Ce Recueil parait chaque mois.

Les **ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE** formeront désormais des Séries décennales.

Il sera fait, pour chaque Série, une *Table analytique* spéciale.

La *septième Série* a commencé avec l'année 1894.

Rien n'est d'ailleurs modifié aux conditions de la publication.

CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION.

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent *le premier* de chaque mois avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte.

Elles forment chaque année 3 volumes in-8°.

L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris	30 fr.
France et Algérie	34
Union postale	36
Autres pays ne faisant pas partie de l'Union postale, selon les tarifs.	

PRIX DES COLLECTIONS.

1re Série (1789-1815), 2e Série (1816-1840) (*rares*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

3e Série (1841-1863) *avec les Tables*	400 fr.
4e Série (1864-1873) *avec la Table*	308
5e Série (1874-1883) *avec la Table*	310
6e Série (1884-1893) *avec la Table*	310

AVIS IMPORTANT.

Par suite d'un accord intervenu entre la **Commission des Annales de Chimie** et ses Éditeurs, MM. Masson et Cie mettent à la disposition des Savants, des Bibliothèques et autres Établissements publics, quelques exemplaires de la QUATRIÈME et de la CINQUIÈME SÉRIE prises ensemble au prix de **quatre cents francs**, Tables comprises (au lieu de 618, achetées séparément).

« IL N'EST VENDU SÉPARÉMENT AUCUN VOLUME OU ANNÉE DES SÉRIES ANTÉRIEURES A LA SIXIÈME. » La sixième série continue à être vendue par années séparées, au prix de 30 francs par année.

Prix des Tables vendues séparément :

3e Série, 2 volumes	15 fr.
4e Série, 1 volume	8
5e Série, 1 volume	10
6e Série, 1 volume	10

TABLE DES MATIÈRES.

AVRIL 1900.

Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.